#### RESUMEN

Se adaptó el método de cromatografía de gases reportado para la cuantificación de pentacloronitrobenceno; dicho método se modificó para analizar cuantitativamente cloranilo.

En la cloración de pentacloronitrobenceno, utilizando como medio de reacción ácido sulfúrico, ácido fosfórico o tetra cloruro de carbono, con cloro y yodo (o tricloruro de antimonio) como catalizador no se llevó a cabo la reacción de cloro desnitración a temperaturas de hasta 110 °C.

Se efectuó la clorodesnitración de pentacloronitrobenceno en oleum, con formación de cloranilo a partir de hexacloro
benceno a temperatura constante entre 60 y 140 °C, con cloro
y yodo como catalizador (el tricloruro de antimonio no aumenta la velocidad de reacción). La reacción de oxidación de
hexaclorobenceno en estas condiciones de reacción se reporta
aquí por primera vez con la obtención de un buen rendimiento
de cloranilo.

Se llevaron a cabo una serie de corridas cinéticas a tem peratura constante (50 ó 60 °C) para la reacción de clorodes-nitración de pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfónico, variándose en algunos casos la concentración de catalizador (yodo) y manteniendo constantes la velocidad del flujo de cloro suministrado y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. Se obtuvo una cinética de orden cero respecto al pentacloronitrobenceno con una energía de activación de 20,590 calorias. No se logró la aceleración o inhibición de la reac-

ción de clorodesnitración a 60 °C con 11 de los 12 aditivos utilizados; con el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol se logró disminuir en un 5.6 % la cantidad de hexaclorobenceno producida respecto al promedio de hexaclorobenceno que se obtiene al no utilizar aditivo.

Se demostró que la velocidad de la reacción de clorodes nitración es también de orden cero respecto al pentacloronitrobenceno en un sistema cinéticamente más complejo (cloración de nitrobenceno) y se propuso un esquema completo, etapa por etapa, hasta ahora no publicado sobre las rutas principales de cloración de nitrobenceno con cloro en ácido clorosulfónico y yodo como catalizador.

#### CAPITULO 1

#### INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

#### 1.1 GENERALIDADES

En este trabajo se estudia el efecto de diversos medios de reacción sobre la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno con cloro, utilizando como catalizador principalmente yodo y a temperatura constante; además se estudia la posibilidad de inhibir o acelerar la reacción de clorodesnitración.

Se efectúa el estudio cinético de la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfóni
co (el medio de reacción más adecuado), dado que una búsqueda
bibliográfica exhaustiva no reportó datos concernientes a la
cinética de la reacción. El estudio de la cinética de la reac
ción es importante como herramienta que ayuda en la postulación del mecanismo de reacción y permite predecir la facilidad con que se efectuará dicha reacción.

Finalmente se analiza el comportamiento de la velocidad de la reacción respecto a la concentración de pentacloronitro benceno en un sistema cinéticamente más complejo, utilizando como substrato nitrobenceno.

En la bibliografía 63,65 se clasifican las reacciones en dos grandes grupos: a).— Sistemas homogéneos, y b).— Sistemas heterogéneos; a su vez se subdividen ambos en no catalíticos y catalíticos. Una reacción es homogénea si se efectúa sola—

mente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. El que un sistema esté sujeto o no a la influencia de catalizadores decide si la reacción es catalítica o no catalítica.

Por lo común, en las reacciones catalíticas homogéneas, el catalizador forma una fase homogénea con la mezcla de reacción, mientras que en las reacciones catalíticas heterogéneas el catalizador existe como una fase distinta de la mezcla de reacción. En sentido estricto, la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno debe clasificarse dentro de las reacciones homogeneas catalíticas puesto que el catalizador está disuelto en la mezcla de reacción; sin embargo, pare ce que conviene considerarla mas bien como "reacción heterogenea no catalítica" porque intervienen al menos dos fases (una líquida y una gaseosa) en la reacción.

1.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA REACCION DE CIORODESNITRACION Miller y Walling estudiaron el desplazamiento de substituyentes aromáticos por átomos de halógenos y propusieron que el proceso de substitución se daba mediante radicales libres; sin embargo en las condiciones de reacción estudiadas (con cloroformo o tetracloruro de carbono entre 65-70 °C, luz U.V. y 90 minutos de cloración) no lograron observar la cloración fotoiniciada de p-bromonitrobenceno 2; más tarde, Everly y Traynham 2,3 efectuaron la cloración de p-bromonitrobenceno y p-cloronitrobenceno (I) en tetracloruro de carbono a tempera-

tura ambiente y con luz U.V. encontrando que, después de un tiempo de reacción prolongado, se conseguía la clorodesnitración produciendose principalmente p-bromoclorobenceno y p-diclorobenceno (II), respectivamente; en seguida se muestran los principales productos formados:

Estos autores<sup>2,3</sup> indican que la clorodesnitración del p-cloro nitrobenceno (I) se efectúa vía radicales libres.

Engelsma y Kooyman efectuaron (entre otras) la cloración en fase gaseosa (a 375 °C, con un tiempo de contacto de 46 segundos) de cloronitrobencenos; presumiblemente la clorodesnitración del nitrobenceno para formar principalmente clorobenceno se efectuaba mediante radicales libres. Miller y White reportaron que en la cloración de o-cloronitrobenceno y o-nitrofenol con cloruro férrico y cloro, entre 130-200 °C, la reacción se iniciaba térmicamente con radicales libres e involucraba la cloración, desnitración y/u oxidación que podían ocurrir simultaneamente (esquema 2); mientras que un mecanisto ionico se presentaba si la misma reacción se efectuaba a bajas temperaturas (esquema 1).

aonde Y = H, OH  $\delta$  Cl.

En este trabajo de investigación se afirma que la conversión de los compuestos nitroaromáticos a cloranilo (X) fue de 17-29 % y la conversión a hexaclorobenceno (XI) de 7-89 %.

Cremlyn y Cronje también realizaron la cloración de haluros aromáticos calentando una mezcla del substrato aromático con ácido clorosulfónico y yodo (o monocloruro de yodo), produciendo en condiciones moderadas un gran número de compues tos policloroaromáticos y demostrando que el rendimiento se in crementaba con la cantidad de yodo presente. Estos investigadores mostraron sin lugar a dudas que el monocloruro de yodo como tal era capaz de clorar substratos aromáticos y que al i rradiar una mezcla de p-diclorobenceno, ácido clorosulfónico y yodo con luz U.V. se aceleraba notablemente la reacción. Sin embargo, encontraron que al adicionar peróxido de benzoilo

en lugar de yodo (un iniciador utilizado ampliamente como fuente de radicales libres) a la mezcla de p-diclorobenceno y ácido clorosulfónico solo se llevaba a cabo la clorosulfonación. Propusieron un mecanismo por radicales libres oue incluye la descomposición homolítica del enlace yodo-yodo relativamente debil. Subsecuentes etapas involucran la reacción de radicales libres arilo con ácido clorosulfónico y con el radical cloro (esquema 3). El mecanismo completo de la cloración del p-diclorobenceno se muestra en el esquema 4.

$$I-I \longrightarrow 2I \cdot$$
 (a)

$$Arso_2cl + I \cdot \xrightarrow{-ICl} Arso_2 \cdot \xrightarrow{} Ar \cdot + so_2$$
 (b)

$$C1S0_3H + Ar \cdot \longrightarrow Ar-C1 + \cdot S0_3H$$
 (c)

$$HC1 + \cdot SO_3H \longrightarrow C1 \cdot + H_2SO_3$$
 (d)

$$Ar \cdot + Cl \cdot \longrightarrow Ar-Cl$$
 (e)

Esquema 3

Esquema 4

Existe un reporte que nos hace poner en entredicho la etapa (b) del esquema 3 propuesta por Cremlyn y Cronje<sup>6</sup>, ya
que en él<sup>7</sup> se prueba que la reacción ArSO<sub>2</sub>· — Ar· + SO<sub>2</sub>
requiere de condiciones muy drásticas. Por el contrario, la
reacción opuesta (Ar· + SO<sub>2</sub> — ArSO<sub>2</sub>·) se puede llevar a
cabo fácilmente<sup>8</sup>; da Silva y Waters<sup>9</sup> lograron generar radicales ArSO<sub>2</sub>· por termólisis de yoduros de arilsulfonilo a tempe
raturas moderadas en benceno y otros solventes apróticos:

Ios mismos autores encontraron que la p-benzoquinona actúa como inhibidor por su gran afinidad con los radicales arilsulfonilo. También se sabe que los radicales RSO2 son capaces

Por otra parte se han documentado varios casos 11-24 de reacciones de clorodesnitración de substratos aromáticos en que el mecanismo es una substitución nucleófila; Hashem 13 estudió la substitución del grupo nitro del pentacloronitrobenceno (PCNB) por los nucleófilos OH, SH, CH30 y NH3; Bolton y Sandall 15 estudiaron también la substitución nucleófila en metanol a 317.7 °K sobre PCNB por CH30 y F, obteniendo prin cipalmente pentacloroanisol y fluoropentaclorobenceno, respec tivamente. Finger y Kruse<sup>20</sup> ya habian estudiado la substitución con ion fluoruro en metanol sobre PCNB para obtener el fluoromentaclorobenceno. En Chemical Abstracs 24 se cita la reacción del radical aniónico derivado del PCNB con ion metóxido por substitución de un átomo de cloro. Dicha reacción (una substitución nucleófila) es 2-3 veces más rápida que la correspondiente del PCNB. Un estudio del espectro ESR<sup>24</sup> del radical aniónico revela que los sistemas de electrones 🏗 del anillo y del grupo nitro son independientes.

Beck y Yahner<sup>22</sup> estudiaron la reacción del PCNB con el nucleófilo metiltio (MeS<sup>-</sup>) en solución alcoholica y obtuvieron un rendimiento de 76 % de hexakis (metiltio) benceno.

Al discutir el desplazamiento nucleófilo de los grupos nitro presentes en algunos compuestos di o trinitroaromáticos por hidruro del ion borohidruro, Kaplan<sup>18</sup> afirma que el plano 0-N-O es aproximadamente normal al del anillo aromático. O-tras evidencias de que el grupo nitro está en un plano normal al del anillo del pentacloronitrobenceno y otros compuestos similares fueron derivadas del estudio<sup>25,26</sup> de momentos dipolares y espectros electrónicos de absorción de complejos del tipo:

En Chemical Abstracts be reporta un resumen acerca de la reacción de clorodesnitración de algunos nitrocompuestos; en particular se habla del tratamiento de 3,2-CIFC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (XIII) con cloro gaseoso a 180 °C durante 15 horas (en ausencia de agua); adicionando pentacloruro de fósforo hay un 85 % de conversión de XIII, produciendo con un 96 % de selectividad 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F (XIV) y una corrosión de 0.05 mm/año; sin a gregar pentacloruro de fósforo se convierte la misma cantidad de XIII (85 %) pero solamente se obtiene una selectividad de 65 % de XIV y una corrosión de 20 mm/año. Se cree que ésta reacción puede incluirse dentro de las reacciones efectuadas por medio de radicales libres debido a que se trabaja en un medio poco polar y alta temperatura.

## CAPITULO 2

## MATERIAL Y EQUIPO

## 2.1 EQUIPO UTII-IZADO

Un cromatógrafo de gases "Varian 3700", modelo 300 con detector de ionización de flama.

Un integrador "Varian 4270", modelo SP4270.

Una columna de acero inoxidable de 6 pies de longitud y 1/8 pulgada de diámetro, empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

Una jeringa "Hamilton" de 0.010 mL de capacidad y divisiones de hasta 0.001 mL.

Un espectrofotómetro "Beckman" para análisis IR, modelo IR4210.

Una microcomputadora "Apple IIe", modelo A2M0003.

`Una impresora "EPSON", modelo RX-80.

Un cilindro para cloro de 50.0 L de capacidad.

Un regulador de diafragma "Matheson", modelo B150 > 550 con un ensamble en "T" modelo 4775-660 para purgar.

Un rotámetro "Matheson", modelo 7650 T, equipado equipado tubo modelo 602 y flotador de vidrio.

Un agitador "T-IINE", modelo 134-1, con velocidad  $\hat{q}_{e}$  agitación controlable de 0-500 rpm  $\delta$  0-7500 rpm.

Un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40~S/T cada una.

Un matraz de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.

Una manta de calentamiento "Glas Col", No. de catálogo 0-406, para matraces de 500 mL.

Una manta de calentamiento "Glas-Col", No. de catálogo 0-402, para matraces de 250 mL.

Una bomba centrífuga "Pequeño Gigante".

Una estufa "BLUE-M", modelo SW-17TA, con intervalo de temperatura de 40-200 °C.

Un reóstato "POWERSTAT", modelo 3PN116C, con entrada de 120 volt y salida de 0-140 volt.

Una plancha de calentamiento "Nuova II", modelo SP18425, con plato de agitación magnético y potencia máxima de 865 watt.

Una balanza analítica "Mettler H542", modelo H542, de 160 g de capacidad y subdivisiones de hasta 0.01 mg.

Una balanza granataria "OHAUS", con 2610 g de capacidad y subdivisiones de hasta 0.1 g.

## 2.2 REACTIVOS UTILIZADOS

## Abreviaciones que se utilizan en la lista:

A = Aldrich Chemical Company, Inc.

GR = Grado reactivo.

F = Fuente de procedencia de los reactivos.

M = Merck-Mexico S. A.

N = Novaquim S. A.

P = Pureza en %.

PB = Pfaltz and Bauer, Inc.

p.m. = Peso molecular.

PQ = Plantas Químicas S. A.

PQM = Productos Químicos Monterrey S. A.

QOM = Química Orgánica de México S. A.

QB = Quimobásicos S. A.

t.e. = Temperatura de ebullición reportada, en °C.

t.f. = Temperatura de fusión reportada, en °C.

tx = Toxicidad y/o peligrosidad del reactivo.

WA = W. A. Hammond Drierite Company.

\* Para mayor información consúltese la publicación de Sax 29.

Acetona, CH3COCH3.

$$p.m. = 58.08$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$$

$$P = 99.5$$

$$t.e. = 55 - 56$$

tx .- Líquidos y vapores dañinos, altamente inflamable.

Acido acético, CH3COOH.

$$p.m. = 60.05$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$$

$$P = 99.7$$

$$t.e. = 118$$

tx .- Irritante en altas concentraciones. Inflamable.

Acido cloranílico, 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona.

$$p.m. = 208.98$$

$$_{_{i}}$$
P = GR

$$t.f. = 305$$

Acido clorhídrico, HCl.

$$p.m. = 36.46$$

$$F = PQM$$

$$P = 36.5-38$$

tx .- Produce vapores sofocantes y ouemaduras.

Acido clorosulfónico, ClSO3H.

$$p.m. = 116.52$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{A}$$

$$P = 99$$

$$t.e. = 151 - 152$$

tx.- Altamente tóxico y corrosivo. Reacciona violentamente con  $H_2O$ .

Acido fosfórico, H3PO4.

$$p.m. = 98$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

$$P = 85$$

tx.- Produce quemaduras en piel y ajos.

Acido nítrico, HNO3.

$$p.m. = 63.01$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

$$P = 69 - 71$$

tx.- Corrosivo. Causa quemaduras severas en la piel; puede reaccionar explosivamente con ácido sulfhídrico y otros reactivos.

Acido sulfúrico, H2SO4.

$$p.m. = 98.08$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

$$P = 95 - 98$$

t.e. = 290

tx.- Corrosivo. Puede causar ignición con materiales com-. bustibles

Acido sulfúrico fumante, H2SO4.SO3

$$p.m. = 116.85$$

F = PQ

P = 20 % SO<sub>3</sub> libre, equivalente a 104.5 % de  $H_2$ SO<sub>4</sub> (consúltese la sección 4.5.1).

tx.- Muy corrosivo. Despide vapores tóxicos de SO3.

2,2° Azobis-2-metilpropionitrilo,

$$(CH_3)_2C(CN)N=NC(CH_3)_2CN$$
.

$$p.m. = 164$$

$$P = 98$$

$$t.f. = 102 - 103$$

tx .- Sólido inflamable.

$$p.m. = 78.11$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$$

$$P = GR$$

$$t.e. = 80-81$$

tx .- Se sospecha causa cancer. Líquido inflamable.

Cloro, Cl2.

$$p.m. = 78.11$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQ}$$

$$P = 99.7 \text{ minimo}$$

$$t.e. = -34.06$$

tx.- Muy corrosivo e irritante. No inflamable, pero reacciona explosivamente con hidrógeno.

Cloroformo, CHCl3.

$$p.m. = 119.38$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$$

$$P = GR$$

$$t.e. = 59.5-61.5$$

tx.- Anetésico, causa dolor de cabeza, nauseas e incluso puede causar un paro cardiaco. Se sospecha que es cance-rígeno.

Bicarbonato de sodio, NaHCO 3.

$$p.m. = 84.01$$

$$F = PQM$$

$$P = GR$$

Diclorometano, CH2Cl2.

$$p.m. = 84.93$$

$$F = M$$

$$F = 99.5 \text{ mínimo.}$$

tx.- Irritante y tóxico si se ingiere.

3,5-Di-t-butil-4-hidroxianisol, HOC6H2[C(CH3)3]2OCH3.

$$p.m. = 236.36$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{A}$$

$$P = 97$$

tx.- Sólido irritante.

2,6-Di-t-butil-4-metilfenol,

$$[(CH_3)_3C]_2C_6H_2(CH_3)OH.$$

$$p.m. = 220.36$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{A}$$

$$P = 99$$

$$t.f. = 69-70$$

Etanol, C2H5OH.

$$p.m. = 46.02$$

$$F = PQM$$

$$P = 95$$

$$t.e. = 77-78$$

Eter etílico, C2H5OC2H5.

$$p.m. = 74.12$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}$$

$$P = 99.5$$

$$t.e. = 34.6$$

tx.- Inflamable e irritante.

Hexaclorobenceno, C6Cl6.

$$p.m. = 284.78$$
 F = QOM

tx .- Irritante. Se sospecha es cancerígeno.

Hexacloro-1,3-butadieno, Cl<sub>2</sub>C=CClCCl=CCl<sub>2</sub>.

$$p.m. = 260.76$$

$$F = A$$

$$P = 98$$

$$t.e. = 210-220$$

tx.- Corrosivo. Se sospecha es cancerígeno.

Hexaclorociclopentadieno.

$$p.m. = 272.77$$

$$F = A$$

$$P = 98$$

t.e. = 239 °C a 753 mm Hg.

tx .- Tóxico y corrosivo.

Hidroquinona,  $C_6H_4-1,4-(OH)_2$ .

$$p.m. = 110.11$$

$$P = 99$$

$$t.e. = 172-175$$

tx.- Tóxico e irritante.

Hidróxido de sodio, NaOH.

$$p.m. = 40$$

$$F = PQM$$

$$t.f. = 318.14$$

tx.- Venenoso. Puede producir quemaduras graves en la piel si no se atiende inmediatamente. Nitrato de plata, AgNO,

$$p.m. = 169.87$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

$$P = 99$$

t.f. = 212

tx.- Venenoso y corrosivo.

Nitrobenceno, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

$$p.m. = 123.11$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{N}$ 

$$P = 99.9$$

t.e. = 211

tx.- Inflamable. La exposición prolongada ya sea por inhalación, ingestión o de la piel es muy peligrosa.

Oleum, vease ácido sulfúrico fumante.

Pentacloronitrobenceno, C6Cl5NO2.

$$p.m. = 295.5$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{QOM}$ 

P = Grado técnico. 96 % pentacloronitrobenceno, 2.6 % tetracloronitrobencenos, 0.5 % hexaclorobenceno y 0.4 % humedad.

$$t.f. = 141-144(experimental)$$

tx.- Se sospecha es cancerígeno.

Sulfato de calcio, CaSO4.

$$p.m. = 136.15^{(}$$

F = WA

$$P = GR$$

t.f. = 1450

Sulfato férrico amónico, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

$$p.m. = 482.19$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

$$P = GR$$

Tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo), C<sub>6</sub>0<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

$$p.m. = 245.89$$

f

= Obtenido por oxida ción de tetracloro

t.f. = 286-287 (experimental)

hidroquinona con  $\frac{\dot{a}}{\dot{a}}$  cido nítrico.

Tetraclorohidroquinona, C6H2Cl4O2.

$$p.m. = 248$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PB}$ 

$$P = GR$$

t.f. = 239

2,3,4,5-Tetracloronitrobenceno, HC6Cl4NO2.

$$p.m. = 260.89$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{A}$ 

$$P = 99$$

t.f. = 65-67

tx.- Irritante.

2,3,5,6-Tetracloronitrobenceno, HC<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.

$$p.m. = 260.89$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{A}$ 

$$P = 99$$

t.f. = 98-101

tx .- Irritante.

Tetracloruro de carbono, CCl.

$$p.m. = 153.82$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

P = GR

t.e. = 76-77

$$p.m. = 134.22$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{A}$$

$$P = 98$$

$$t.f. = 80-82$$

tx.- Sólido inflamable.

Tiocianato de potasio, KCNS.

$$p.m. = 97.19$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$$

$$P = GR$$

$$t.f. = 172.3$$

tx.- Si se calienta fuertemente emite humos muy tóxicos.

Yodo, I2.

$$p.m. = 253.82$$

 $\mathbf{F} = \mathbf{PQM}$ 

P = GR

tx.- Venenoso.

Yodo, cloruro de, ICl.

$$p.m. = 162.38$$

Posiblemente se produce in-situ

tx.- Ataca la piel, hule y corcho.

Yodo, tricloruro de, ICl,

$$p.m. = 233.28$$

Posiblemente se produce in-situ

\* Consúltese el apéndice I.

#### CAPITULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

#### 3.1 PURIFICACION DE PENTACLORONITROBENCENO

Se desea obtener un lote de 2-3 kg de pentacloronitroben ceno recristalizado en etanol. Ia purificación por recristalización se hace con el fin de senarar los tetracloronitrobence nos presentes en el material grado técnico para evitar que cuando se realice la clorodesnitración del pentacloronitroben ceno reaccionen también éstos y provoquen un resultado incier to en el análisis del producto recuperado. No se espera separar del pentacloronitrobenceno la pequeña cantidad de hexaclo robenceno que contiene, debido a que sus propiedades de solubilidad son semejantes 30-36. El objeto de contar con un lote de pentacloronitrobenceno es porque será éste el substrato a clorar para estudiar el comportamiento de la reacción de clorodesnitración ante el cambio de condiciones o adiciones que se efectúen en la mezcla de reacción, así como su comportamiento cinético.

#### 3.1.1 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

Primera recristalización.— A un vaso de precipitado pyrex de 4,000 mL conteniendo 3,500 mL de etanol se agrega 200 g de pentacloronitrobenceno grado técnico. Se lleva a la plancha y calienta con agitación a ebullición hasta que desaparezca la turbidez (Nota 1). Se quita en-

tonces el vaso de la plancha y se saca el agitador magné tico de la solución. En cuanto se enfría el vaso comienza a precipitar un sólido blanco. Se agita periódicamente con una varilla de vidrio hasta que la temperatura de la mezcla sea de algunos 50 °C; entonces se sumerge el vaso en una tina con agua y hielo (Nota 2) y se continúa agitando hasta que la mezcla tenga una temperatura entre 10-15 °C. Se filtra el precipitado en un embudo Buchner con papel filtro Whatman # 2 aplicando una ligera succión por medio de una bomba de vació para agilizar la filtración. El sólido remanente se vierte en un recipiente de vidrio refractario y se pone a secar en la estufa a 70-80 °C durante una o dos horas para evaporar el etanol ad herido al sólido recuperado. El filtrado se conserva para una posterior recuperación del alcohol. Se pesa el só lido seco y se le determina el punto de fusión.

- Nota l.- Se aconseja tapar con un vidrio de reloj el vaso para que se condense parte del etanol que se evapora.
- Nota 2.- Se debe mantener frío el baño con la adición de más hielo antes de que se consuma el que ya contiene.

Segunda recristalización. El sólido seco que se recupera en la primera recristalización se vuelve a recristalizar utilizando una cantidad de alcohol proporcional

al peso del sólido recuperado. El procedimiento es idéntico al descrito en la primera recristalización.

## 3.2 ANAIISIS DE LAS MUESTRAS DE PENTACIORONITROBENCENO RECRISTALIZADO.

Hanks <sup>37</sup> recomienda el uso de la cromatografía de gases para la determinación de pentacloronitrobenceno por su funcio nalidad y precisión. El procedimiento seguido (sección 4.1) en el análisis de 13 muestras de pentacloronitrobenceno del lote que se recristalizó dos veces en etanol (sección 3.1), es similar al recomendado por Hanks <sup>37</sup> y se describe a continuación.

#### 3.2.1 DESCRIPCION DEL METODO

PRINCIPIO. - La muestra de pentacloronitrobenceno se disuelve en diclorometano para analizarse en el cromató-grafo de gases empleando una columna de acero inoxidable, empacada sobre 10 % DC-200 como fase líquida, utilizando el detector de ionización de flama.

PREPARACION DE LA MUESTRA. - Se disuelven 0.5 g de la muestra que va a analizarse en 10 mL de diclorometano (DCM). La solución debe agitarse para obtener una solución homogénea.

CONDICIONES DE OPERACION. - Temperatura de inyección 250 °C; temperatura de la columna 180 °C; temperatura del detector 300 °C; flujo del gas acarreador 24 mL/min

de nitrógeno; flujo de hidrógeno de 30 mL/min y 300 mL/min de aire en el detector; sensibilidad de lx10<sup>-11</sup> y atenuación de 4. La velocidad del cromatograma es de 1 cm/min. La columna tiene 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, está empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

MEDICION DE LA MUESTRA. - Se miden 1.8 microlitros de la muestra disuelta en diclorometano en una jeringa Hamilton de 10 microlitros.

INTRODUCCION DE LA MUESTRA. - La cantidad medida de muestra se introduce en el gas portador utilizando la téc nica de inyección de barrilito.

ANALISIS CUALITATIVO.- Se inyectaron estándares de 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno, 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno y hexaclorobenceno para identificar los tiempos de retención de las principales impurezas que contiene el pentacloronitrobenceno; para asegurar que los picos de las impurezas del sólido correspondían a los tetracloronitrobencenos y hexaclorobenceno se utilizó el método de coincidencia 38-41. Posteriormente se identificó otro de los picos del cromatograma como la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo). En el apéndice B se encontrará un cromatograma que incluye, además del pico de pentacloronitro benceno, sus principales impurezas y la señal del pico de cloranilo con sus correspondientes tiempos de retención.

ANALISIS CUANTITATIVO. - Para la medición del area de cada pico en el cromatograma se utiliza el integrador "Varian 4270". El integrador automáticamente tabula el tiempo de retención, area y porcentaje de area que corresponde a cada señal en el cromatograma; en los cálculos se puede eliminar, por medio del integrador, la señal del pico del solvente (diclorometano).

## 3.2.2 METODO DE NORMALIZACION

La bibliografía 38-41 recomienda utilizar el "Método de Normalización" para encontrar el porcentaje en peso (% p/p) correspondiente a las areas de cada pico del cromatograma, en el análisis cuantitativo de una muestra por cromatografía de gases. Para esto se requiere conocer los factores de respuesta relativos de cada componente, que se calculan por:

$$R_{f}(i) = \frac{A_{i} \cdot W_{r}}{W_{i} \cdot A_{r}}$$
 (1)

W y W son la masa del componente de referencia r y del componente i presentes en la mez cla de calibración.

 $A_r$  y  $A_i$  son las areas de los componentes r e i, respectivamente.

La concentración de cada componente se calcula por:

$$C_{i} = \frac{A_{i}/R_{f}(i)}{\sum (A_{i}/R_{f}(i))} (100)$$
 (2)

donde:  $C_i$  = concentración del componente i, en % ; ;.  $A_i$  = area del pico correspondiente al componente i.

El numerador de la ecuación 2 representa el area del pico corregida por el factor de respuesta relativo y el denominador es la suma de todas las areas corregidas para cada pico del cromatograma, excluyéndose el area del solvente.

# 3.3 ANALISIS DE IAS MUESTRAS RECUPERADAS DESPUES DE EFECTUAR LA REACCION EN OLEUM.

El análisis de las muestras recuperadas después de efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno (oxidación de hexa clorobenceno) en oleum se hizo por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, con una modificación en la prevaración de la muestra; En lugar de u-

De la literatura 30-33 se obtuvo el dato de que la solubilidad del cloranilo era máxima en eter etílico (0.1 g por cada 10 mL), pero con el diclorometano los picos del cromatograma se obtienen con mejor resolución; debido a ello se optó por utilizar el diclorometano para disolver la muestra a analizar. tilizar 0.5 g de muestra disuelta en 10 mL de diclorometano (DCM) se disolvieron 0.02 g de muestra en los 10 mL de DCM de bido a que el cloranilo es poco soluble en él. Para lograr una mayor homogeneidad del sólido seco recuperado después de la reacción se muele y se mezcla perfectamente. Con objeto de que la muestra analizada fuera más representativa se analizaron dos muestras diferentes de cada lote y el promedio de los porcentajes de area de las señales de los picos del cromatograma recuperado de cada muestra se indicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas 9 y 13).

### 3.4 INTENTO DE CALIBRACION DE UNA VALVULA DE AGUJA

Al no contarse inicialmente con el equipo necesario para controlar la velocidad del flujo de cloro que se haría burbujear en la mezcla de reacción, se intentó calibrar la válvula de aguja situada entre el tanque de cloro y el difusor de gases (figura 1), absorbiendo cuantitativamente el cloro en una solución acuosa de hidróxido de sodio para una determinada abertura en la válvula.

#### 3.4.1 PRINCIPIO

Los principales productos de la reacción de cloro con una solución de sosa a baja temperatura son<sup>42</sup> el hipoclorito de sodio y el cloruro de sodio:

$$2NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

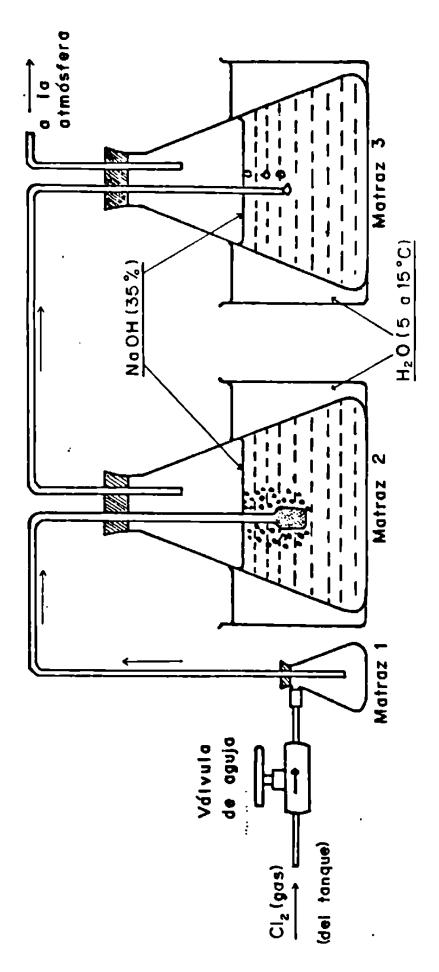


Figura 1. Esquema representativo del equipo y material que se uti-ا lizó para la absorción cuantitativa de gas cloro en una solución de . hidróxido de sodio.

además de la posible formación de pequeñas cantidades de clorito, clorato y perclorato de sodio.

#### 3.4.2 PROCEDIMIENTO

- 1.- Se marca la parte suverior de la tuerca estopera de la válvula con una serie de muescas separadas una de la otra aproximadamente por la misma longitud de arco (figura 2). Al vástago se le hace también una muesca de tal suerte que coincida con el cero de la marca en la tuerca estopera cuando la válvula esté cerrada.
- 2.- Se ensambla el dispositivo mostrado en la figura 1.
- 3.- Se saca el difusor de gases de la solución de sosa 35 % p/p (del matraz 2) que se utiliza para atrapar por reacción química el cloro que se burbujee en e-lla.
- 4.- Se abre lentamente la válvula de aguja hasta que la marca del vástago coincida con la de la tuerca esto pera en la muesca l para el experimento No. 1, en la muesca 2 para el experimento No. 2 y en la 3 para el experimento No. 3. Debe esperarse un tiempo suficiente para que alcance a desalojarse el aire que contiene la tuberia y el matraz No. 1. Se puede verificar que está saliendo cloro por el difusor de gases adicionándole vapor de amoníaco para formar una nube blanca de cloruro de amonio 43.

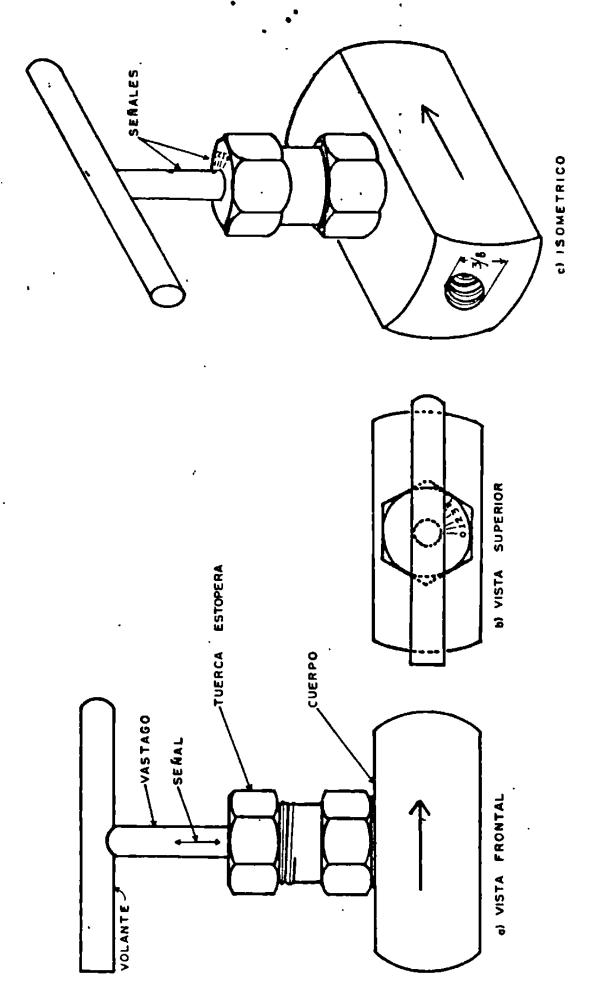
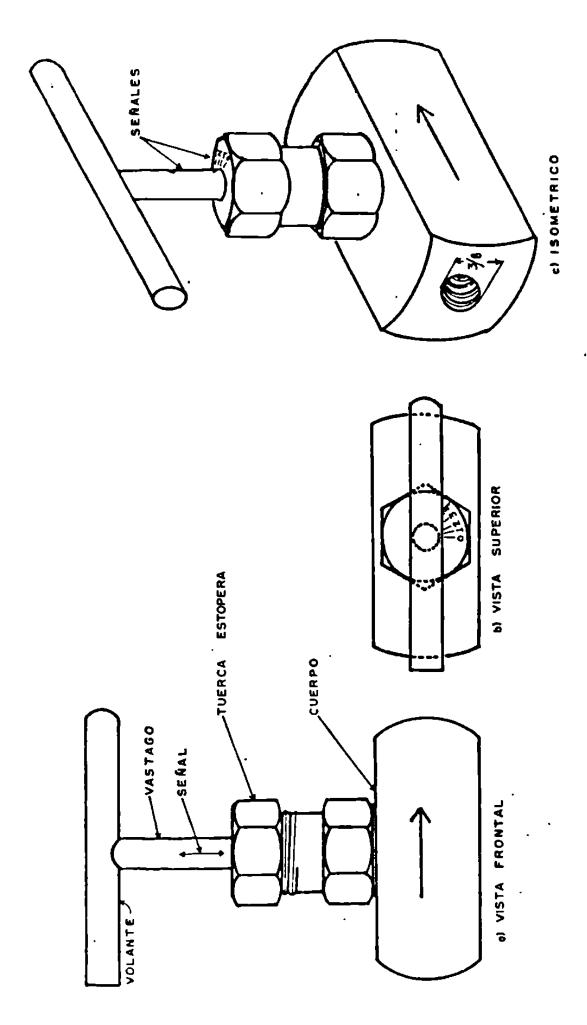


Figura 2. Dibujo de la válvula de aguja que se intentó calibrar por medio de muescas hechas en la tuerca estopera y el vástago. ٤

además de la posible formación de pequeñas cantidades de clorito, clorato y perclorato de sodio.

#### 3.4.2 PROCEDIMIENTO

- 1.- Se marca la parte superior de la tuerca estopera de la válvula con una serie de muescas separadas una de la otra aproximadamente por la misma longitud de arco (figura 2). Al vástago se le hace también una muesca de tal suerte que coincida con el cero de la marca en la tuerca estopera cuando la válvula esté cerrada.
- 2.- Se ensambla el dispositivo mostrado en la figura 1.
- 3.- Se saca el difusor de gases de la solución de sosa 35 % p/p (del matraz 2) que se utiliza para atrapar por reacción química el cloro que se burbujee en e-lla.
- 4.- Se abre lentamente la válvula de aguja hasta que la marca del vástago coincida con la de la tuerca esto pera en la muesca l para el experimento No. 1, en la muesca 2 para el experimento No. 2 y en la 3 para el experimento No. 3. Debe esperarse un tiempo suficiente para que alcance a desalojarse el aire que contiene la tuberia y el matraz No. 1. Se puede verificar que está saliendo cloro por el difusor de gases adicionándole vapor de amoníaco para formar una nube blanca de cloruro de amonio 43.



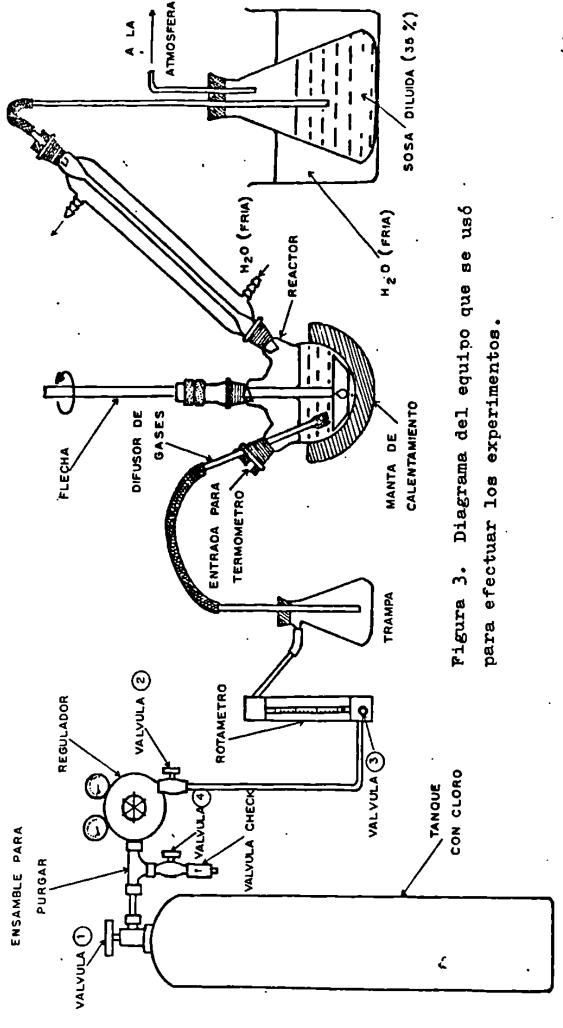
Dibujo de la válvula de aguja que se intentó calibrar por medio de muescas hechas en la tuerca estopera y el vástago. Figura 2.

- 5.- Se sumerge el difusor de gases en la solución de sosa (tiempo cero) y se deja burbujeando por 2 minutos, en seguida se extrae el difusor de gases del matraz 2 y se cierra la válvula de aguja.
- dad equivalente de ion cloruro en forma de cloruro de plata. El contenido de cloro total que reaccionó en la solución de hidróxido de sodio en el matraz 2 más el del matraz 3 (expresado en gramos) se divide entre el tiempo de cloración (minutos) para obtener el flujo de cloro en g/min de cada experimento. Como es posible la formación de clorito, clorato y perclorato de sodio, además del hipoclorito y cloruro de sodio, se efectúa una reducción de todos ellos a cloruro de sodio por la adición de metabisulfito de sodio y ácido nítrico concentrado 44,45. Después se hace la determinación de cloruro por el método de Volhard, modificación de Caldwell 44.

#### 3.5 PROCESO DE CLORACION

Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno (o nitrobenceno) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de alta turbulencia donde la reacción química es la etapa controlante de la velocidad de formación del producto. El equipo se muestra en la figura 3 y consta de:

1.- UNIDAD PARA EJ CONTROL DEI FLUJO DE CIORO.- Está



formada por un cilindro con cloro de 50 I de capacidad, un regulador de presión para materiales corrosivos con ensamble en "T" para purgar y un rotámetro con flotador de vidrio pyrex con escala de cero a ciento cincuenta milímetros (para conversiones a cm³/min se consulta la carta de calibración que sur tió el proveedor 46 transcrita en el apéndice C).

REACTOR.- Es un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeri ladas de 24/40 S/T cada una. El control de la tempe ratura se hace mediante un reóstato y manta de calentamiento. La agitación de la mezcla de reacción se efectúa con una aleta de teflón en forma de trapecio con 7 cm de base mayor, 6 cm de base menor y 2 cm de altura, insertada en una flecha de vidrio de 37 cm de longitud y 3/8 de pulgada de diámetro. impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Además, al reactor están integrados un condensador a reflujo, un termómetro "Brannan" con escala de -20 a 150 °C, un difusor de gases de vidrio pyrex de 1/8 de pulgada de diámetro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio sinterizado de poro ASTM 40-60(12C) y un ensamble de agitación "Chesapeake Stirrer Kits" (apén dice D) para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción.

Como se necesitó extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabajó con ácido clorosulfónico, el reactor se substituyó por uno de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T, es decir, un reactor de menor volumen para economizar el ácido clorosulfónico empleado y una boca adicional para extraer las alícuotas de la mezcla de reacción.

3.- UNIDAD COLECTORA DEL EXCESO DE CLORO.- Consta de un matraz Erlenmeyer de 2,000 mL sumergido en una tina con agua fría. En el interior del matraz están aproximadamente 1,700 mL de una solución de sosa al 35 % que se utilizan para absorber por reacción química el exceso de cloro y los ácidos que se pudiesen generar durante el proceso de cloración.

#### 3.5.1 CONDICIONES DE OPERACION

En los experimentos que no se contaba aún con la "Unidad para el Control del Flujo de Cloro" se utilizó u na velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto formadas en la solución de sosa que contenía el matraz de la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro". Efectuando las mediciones del flujo de cloro con el regulador de presión y rotámetro el proveedor 46 garan tiza, que con una presión de salida en el regulador de 10 psi se obtendrá una precisión de ± 5 % y que si se hi ciera el cálculo en base a esquemas matemáticos la precisión sería de ± 10 % para flujos menores de 50 L/min. En la presente investigación se trabajó con flujos mucho menores de los 50 L/min. Utilizando la carta de calibra-

ción del apéndice C se encuentra que un flujo correspondiente a 70 mm en el tubo del rotámetro (flujo que se mantuvo constante en los experimentos en que se trabajó con el regulador de presión y rotámetro) es equivalente a un flujo de 126 cm³/min a 760 mm de Hg y 21 °C (0.37 g/min). No se efectuó la corrección de la presión atmosférica y temperatura ambiental sobre el flujo de 0.37 g/min de cloro.

En cada experimento se alimenta 20 g de pentacloronitrobenceno, a menos que se indique otra cantidad u otro componente.

La cantidad de catalizador inicialmente añadida se mantiene generalmente en 1 % p/p respecto al substrato que va a hacerse reaccionar, ya que es la cantidad que se recomienda para obtener una velocidad de reacción satisfactoria. Los catalizadores empleados fueron el yodo ó el tricloruro de antimonio.

En cada experimento usualmente se trabajó con 300 mL del medio de reacción respectivo (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, tetracloruro de carbono, oleum ó ácido clorosulfónico).

La temperatura de reacción es prácticamente constante en cada experimento; el intervalo de variación es de ± 1 °C en la mayoría de ellos. Se efectuaron reacciones a temperaturas de 50, 60, ...., e incluso 140 °C.

En los más de los experimentos se mantiene constante

la velocidad de agitación en 150 rpm.

I as condiciones de operación se dan en particular para cada serie de experimentos efectuados.

#### 3.5.2 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO TIPICO

- 1.- Se monta el equipo mostrado en la figura 3, teniendose precaución al acoplar el dispositivo de agitación (apendice D) con el reactor, ya que si quedan
  fuera de la vertical hay un exceso de vibración y
  puede quebrarse la flecha o las junturas del reactor.
- 2.- Se extrae el difusor de gases del reactor para introducir la cantidad de substrato y catalizador que van a utilizarse.
- 3.- Se mide en una probeta pyrex graduada el volumen del medio de reacción en que va a efectuarse la reacción y se introduce al reactor con un embudo de vidrio.
- 4.- Se enciende la bomba que recircula el agua del condensador, el motor de agitación y el reóstato para calentar la mezcla de reacción a la temperatura requerida.
- 5.- Antes de que se alcance la temperatura de reacción se debe cerciorar de que las válvulas 2,3 y 4 estén cerradas. Se abre la válvula 1 del cilindro de cloro, se posiciona la aguja del manómetro a la salida del regulador en 10 psi, se abre entonces la válvu-

la 2 que está acoplada al regulador de presión y en seguida se abre la válvula 3 del rotámetro, posicionando el flotador en 70 mm. Al inicio de la reacción varían la presión y nor ende el flujo de cloro; hay que estar pendientes para ajustarlos. A regimen constante es posible mantener la presión del regulador entre 10 ± 1 psi y el flujo entre 70 ± 2 mm en la escala del tubo del rotámetro.

- 6.- Cuando se haya desalojado el aire de la tubería (después de un minuto aproximadamente) se sumerge el difusor de gases en la mezcla de reacción (tiempo cero). Al inicio es posible que la temperatura de reacción se eleve más de lo normal por lo que habrá que retirar la manta de calentamiento; si durante el transcurso de la reacción la temperatura va en aumento o en disminución respecto a la temperatura de reacción requerida, debe controlarse con el voltaje suministrado a la manta por el reostato.
- 7.- Se verifica que no haya fugas de cloro rociando periódicamente las uniones del equipo de reacción con vapor de amoníaco para que en caso de escape se detecte la nube blanca (cloruro de amonio) formada.
- 8.- Cuando se ha cumplido con el tiempo de cloración se extrae el difusor de gases del reactor y se cierra la válvula 1, permitiéndose que el cloro remanente en el regulador salga, es decir, hasta que la presión de los manómetros del regulador esté en cero.

- 9.- Se abre la válvula 4 y se suministra por la válvula "check" nitrógeno seco para purgar los conductos del regulador y tuberia y prolongar así el tiempo de vida útil del equipo.
- 10.- Se apaga la bomba de recirculación, el motor de agitación, el reóstato y se retira la manta del reactor.
- 11.- La mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitado de 500 mL limpio y seco.
- 12.- Cuando la mezcla de reacción esté fría se vierte en un vaso de 4,000 mI con hielo, debiendo agregarse pequeñas porciones de la mezcla de reacción al vaso con hielo y que resbalen por la pared del mismo para evitar que haya proyecciones de material o explosiones; además debe estarse agitando continuamente con una varilla de vidrio.
- 13.- Se filtra en un embudo con fondo de vidrio sinterizado; el sólido remanente se lava dos veces con agua destilada, luego con una solución diluida de bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido adherido al sólido y de nuevo con agua. El filtrado se desecha.
- 14.- El sólido retenido se vierte en un recipiente de vidrio refractario; se pone a secar por dos horas a vacío en un desecador conteniendo sulfato de calcio como desecante. Se deja ahí hasta el día siguiente.

15.- El sólido recuperado se pesa y se analiza en el cromatógrafo de gases siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2. Se comparan los resultados del pentacloronitrobenceno purificado por recristalización en etanol contra el obtenido en la muestra analizada del sólido recuperado después de la reacción.

Exp.	Sólido ali- mentado (g)	Sólido rec <u>u</u> perado (g)	RE (%)	Punto de Inicial	fusión(°C) Final
1	15.6	13.85	88.2	144	144.5
2	16.5	13.6	82.4	144.2	145
3	172.5 .	154	89.3	144.5	146.3
4	171.9	151.6	88.2	145.5	146.3
5	193	155.1	80.4	144.7	146.2
. 6	181.8	148.6	81.7	143	144.5
7	190.5	167.8	88.1	142.8	144
8	200.6	176.4	88.2	143.5	145.3
9	187.2	162.3	86.7	143.2	144.2
10	191.2	174.3	91.2	144	145
11	190.3	168.3	88.4	143.5	144.7
12	<b>188</b> :	165.3	87.9	143.5	144.5
13	188.3	170.6	90.6	144.8	146
14	190.1	171.6	90.3	144.8	146
15 	191.3	173.5	90.7	144.5	146.2

Tabla 2. Datos sobre los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos para la segunda recristalización.

#### SEGUNDA RECRISTATIZACION

Media aritmética de	RE,	MRE	=	87.52
Desviación estándar	de RE,	DRE	=	3.15
Media aritmética de	IF,	MIF	=	144.03
Desviación estándar	de IF,	· DIE	=	0.72
Media aritmética de	FF,	MFF	=	145.21
Desviación estándar	de FF.	DFF	=	0.75

## 4.1.1 OBSERVACIONES

La solubilidad del pentacloronitrobenceno en etanol a ebullición es de aproximadamente 5.7 g por cada 100 mL y las cantidades que se útilizaron son proporcionales a dicha solubilidad para cada experimento.

El pentacloronitrobenceno grado técnico es de color blanco amarillento y con las recristalizaciones cambió a un blanco radiante.

#### 4.1.2 CAICULOS

Para el cálculo del porcentaje de recuperación RE, la media M, y desviación estándar D, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$RE = \frac{A - B}{A} (100) \tag{3}$$

$$M = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \tag{4}$$

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - M)^2}{n-1}}$$
 (5)

donde: A son los gramos de sólido antes de la recristal $\underline{i}$  zación; B son los gramos de sólido seco recuperados después de la recristalización;  $X_i$  son los resultados de cada experimento i; n es el número de experimentos.

En el apéndice A se ilustra el diagrama de flujo y codificación del programa que se utilizó para calcular la media M y desviación estándar D del porcentaje de recuperación RE, temperatura de fusión final y temperatura de fusión inicial para la primera y segunda recristalización, cuyos valores están dados en las tablas 1 y 2, respectivamente.

#### 4.1.3 DISCUSION Y COMENTARIOS

En promedio se obtiene un mayor rendimiento en la segunda recristalización pero con una desviación estándar mayor que en la primera. El ligero aumento en el rendimiento es posiblemente debido a que en la segunda recristalización se tiene inicialmente un sólido con menor cantidad de impurezas.

El punto de fusión experimental del pentacloronitro benceno grado técnico es de 141-144 °C; en promedio después de la primera recristalización es de 143.6-145 °C y después de la segunda de 144-145.2 °C. El intervalo de

fusión va disminuyendo conforme se va obteniendo el producto mas puro, pues disminuyó de 3 a 1.4 °C con la primera recristalización y de 1.4 a 1.2 °C con la segunda.

Todo el material recuperado después de la segunda recristalización se juntó y mezcló para obtener un lote homogéneo que serviría posteriormente para efectuar el estudio sobre la reacción de clorodesnitración. De haber se contado con un recipiente lo suficientemente grande, no se hubiera necesitado llevar a cabo el gran número de experimentos que se hicieron para acumular la cantidad que se había considerado necesaria para el total de experimentos que se realizarían.

# 4.2 ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE PENTACLORONITROBENCENO RECRISTALIZADO

# 4.2.1 "UNIDADES DE AREA" Y FACTORES DE RESPUESTA $R_{\mathbf{f}}(i)$

La tabla 3 contiene resumidas las unidades de area encontradas por cada  $1.8 \times 10^{-6}$  g (1.8 microlitros de una solución que contiene 0.001 g de muestra por cada mililitro de solución) del componente identificado (apéndice B) y analizado por cromatografía de gases, utilizando estándares de las substancias; se incluyen además los factores de respuesta  $R_f(i)$  de cada uno (ecuación 1), utilizando como componente de referencia al hexaclorobenceno por tener un tiempo de retención intermedio  $^{38}$ .

Componente	Unidades de area (cuentas)	R <sub>f</sub> (i)
Cloranilo.	854061 ± 9824	0.45
Hexacloro benceno.	1891908 ± 26596	1.0
2,3,4,5-tetraclo- ronitrobenceno.	1483530 ± 22311	0.78
2,3,5,6-tetraclo- ronitrobenceno.	1711929 ± 15277	0.90
Pentacloro- nitrobenceno	1607423 ± 14613	0.85

Tabla 3. Listado de las unidades de area y factores de respuesta del pentacloronitrobenceno y sus principales impurezas y cloranilo.

#### A. OBSERVACIONES

Como el cloranilo es muy poco soluble en diclorometano, para el cálculo de las "unidades de area"
(cuentas) se disolvieron solamente 0.010 g de cloranilo en 10 mL de diclorometano. Para encontrar el area de las señales de los picos de los demás componentes también se disolvieron 0.010 g de sólido en
los 10 mL de diclorometano.

#### 4.2.2 RESULTADOS

En las tablas 4 y 5 se tienen los resultados del aná lisis por cromatografía de gases de trece muestras seleccionadas de diferentes partes del lote de pentacloronitro

Muestra	Composición de	cada muestra
MRCSVIZ	en porcentaje d	e area
	PCNB	нсв
1.	99.10	0.83
2	98.91	0.97
3	98.66	1.13
4	98.53	1.21
. 5	99.40	0.45
6	99.45	0.55
· 7	99•45	0.55
8	99.12	0.66
9.	98.86	0.82
10	98.85	0.65
11	99.03	0.89
12	98.95	0.60
13	98.91	0.63
	M = 99.02	0.77
	D = 0.29	0.24

Tabla 4. Resultados en porcentaje de area obtenidos en la determinación de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno del lote de sólido recristalizado dos veces en etanol.

Muestra	Composición d	e cada muestra
Massula	en porcentaje	en peso.
	PCNB	нсв
1	99.29	0.71
Ż	99.17	0.83
3	99.04	0.96
4	98.97	1.03
5	99.62	0.38
6	99.53	0.47
7	99.53	0.47
8	99.44	0.56
9	99.30	0.70
10	99.44	0.56
11	99.24	0.76
12	99.49	0.51
13	99.46	0.54
	M = 99.35	0.65
	D = 0.20	0.20

Tabla 5. Resultados en porcentaje en peso obtenidos en la determinación de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno del lote de sólido recristalizado dos veces en etanol.

benceno purificado con etanol (sección 4.1); se incluye la media M y desviación estándar D para el pentacloronitrobenceno PCNB, y hexaclorobenceno HCB.

Como ejemplo ilustrativo del procedimiento seguido para el cálculo de los factores de respuesta de la tabla 3 y de la conversión de los porcentajes de area (tabla 4) a porcentaje en peso (tabla 5), se calcula en seguida el factor de respuesta del pentacloronitrobenceno, utilizando como componente de referencia al hexaclorobenceno (R<sub>f</sub>(HCB) = 1) y los valores en \$\mathscr{4}\$ de area del experimento 1 de la tabla 4. Se conoce que las cuentas del PCNB y del HCB son de 1607423 y 1891908, respectivamente y que se in yectaron 1.8x10<sup>-6</sup> g de cada componente.

Aplicando la ecuación 1:

$$R_{f}(PCNB) = \frac{(1607423 \text{ cuentas})(1.8 \times 10^{-6} \text{ g})}{(1.8 \times 10^{-6} \text{ g})(1891908 \text{ cuentas})}$$

$$R_{f}(PCNB) = 0.85$$

Utilizando la ecuación 2 para los datos del experimento l de la tabla 4 se obtiene lo siguiente:

$$C_{\text{PCNB}} = \frac{0.991/0.85}{(0.991/0.85 + 0.0083)}(100) = 99.29 \% \text{ p/p}$$

$$C_{\text{HCB}} = \frac{0.0083}{(0.991/0.85 + 0.0083)}(100) = 0.71 \% \text{ p/p}$$

que son las concentraciones (en porcentaje en peso) correspondientes a las del experimento l de la tabla 5.

Se hace la aclaración de que en la sumatoria de las areas corregidas por los factores de respuesta relativos (denominador de la ecuación 2) solo se incluyen las areas del PCNB y HCB, excluyéndose las areas de las demás impurezas dado que en conjunto constituyen en promedio menos del 0.3 % del area total. La impureza que más contribuyó para que la sumatoria de las areas de las señales del PCNB y HCB no fuera siempre 100 % es un compuesto que aparece en el cromatograma con un tiempo de retención mayor al del PCNB; posiblemente se trata de un dinitropolici clorobenceno 47.

#### 4.2.3 COMENTARIOS

La desviación estándar de 0.2 % p/p que se obtuvo para las 13 muestras de pentacloronitrobenceno (tabla 5) es bastante aceptable e incluso menor que la reportada por Hanks 37. Para el hexaclorobenceno se obtuvo también una desviación estándar de 0.2, lo cual era de esperarse puesto que en el método de normalización se consideró que la cantidad de impurezas eran despreciables (exceptuando desde luego al hexaclorobenceno). Para fines prácticos se considerará que el pentacloronitrobenceno recristalizado tiene un 99.35 ± 0.2 % p/p de pentacloronitrobenceno y como impureza 0.65 ± 0.2 % p/p de hexaclo robenceno. En adelante cuando se hable de pentacloroni-

trobenceno se sobreentenderá que trae consigo hexaclorobenceno aunque no se haga mención de ello.

# 4.3 INTENTO DE CALIBRACION DE UNA VALVULA DE AGUJA

#### 4.3.1 RESULTADOS

En la tabla 6 se resumen los experimentos que se efectuaron al pretender calibrar la válvula de aguja mostrada en la figura 2 (sección 3.4).

Exp.	Válvula abierta en muesca No.	Flujo de cloro (g/min)	Tiempo necesario para consumir 80 kg de cloro (dias)
1 .	1	0.715	77.7
2 ·	2	11.96	4.6
3	3	81.23	0.7
4	1	0.404	137.5

Tabla 6. Experimentos que se hicieron para tratar de calibrar la válvula de aguja.

#### 4.3.2 OBSERVACIONES

Si se extrae el difusor de gases (vease la figura l de la sección 3.4) antes de cerrar la válvula de aguja a demás de interrumpir al momento preciso el burbujeo de cloro en la solución de sosa, se evitará el retroceso de la solución. Las pocas burbujas que alcanzaron la superficie del matraz 3 no dieron la reacción característica del cloro cuando se agregó vapor de amoníaco a la salida del mismo matraz, por lo que se asume que todo el cloro que se adicionó a la solución de sosa reaccionó en ella.

#### 4.3.3 COMENTARIOS

La enorme diferencia de tiempo (dias) necesario para consumir 80 kg de cloro (contenido supuesto de un tam que) entre un experimento y otro de la tabla 6, acoplada al hecho de que la separación entre una muesca y otra es de aproximadamente un milímetro, significa que resultará muy dificil de controlar el flujo de cloro de esta manera. Si a ello se agrega la falta de reproducibilidad (comparese el experimento 1 contra el 4, de la tabla 6) de los experimentos y el desgaste natural de la válvula por corrosión y fricción, se puede concluir que no es posible calibrar la válvula de aguja.

# 4.4 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SUL-FURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO

#### 4.4.1 CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

Los experimentos de la tabla 7 son el resultado de una serie de corridas en las que se intentaba efectuar la reacción de clorodesnitración. Se utiliza un flujo de cloro de 120 burbujas por minuto en la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro", 20 g de pentacloronitrobenceno y una velocidad de agitación de 150 rpm en cada experimento. La temperatura de reacción TR, tiempo de cloración t, el medio de reacción en que se trabajó y catalizador están indicados en la tabla 7, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado de cada

	É			Medio de	Composici múestra d	Composición de una múestra de SR expre
	(0°)	(hr)	dor (g)	reacción	sada en %	en % p/p
ſ				(mI)	PCNB.	HCB
	9	٦. ر	0.1 I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (350)	8.66	ω. Ο
•		2. T.	0.1 I2	H <sub>2</sub> so <sub>4</sub> (350)	9.50	8.0
-	90	0.4	0.1 I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (350)	<b>66</b> °.	7.0
	100	0.4	0.1 I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (350)	99.5	8.0
	011	° 0 .	0.2 I <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (300)	9.66	4.0
_	73	4.0	0.4 SbCl3	ddl <sub>4</sub> (300)	99.1	6.0

Tabla 7. Datos sobre experimentos efectuados en diferentes medios y condictones de reacción.

experimento, expresado en porcentaje en peso.

En la tabla 8 se ilustran los experimentos de la tabla 7, con la composición de la muestra del sólido analizado expresada en porcentaje de area, tal y como son registrados en el cromatograma. Ios valores de esta tabla se corrigieron con el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, para expresarlos en porcentaje en peso en la tabla 7.

Exp.	Composición d de SR en <b>%</b> de	
	PCNB	нсв
1	98.91	0.95
2	98.88	0.97
3	99.04	0.83
4	98.95	0.91
5	99.5	0.48
6	98.6	1.02

Tabla 8. Datos sobre los experimentos de la tabla 7 expresados en porcentaje de area.

# 4.4.2 OBSERVACIONES

Como aún no se contaba con el regulador de presión y rotámetro para controlar la velocidad del flujo de cloro, el suministro del mismo para cada experimento se controló midiendo el número de burbujas generadas en la uni

dad colectora del exceso de cloro (sección 3.5) ya que, en el reactor, el difusor de gases produce las burbujas en gran cantidad y no es posible contarlas ahí mismo.

Como el pentacloronitrobenceno y el yodo no son solubles en ácido sulfúrico ni en ácido fosfórico, la mezcla de reacción en los experimentos la 5 es en realidad
una suspensión. En todos estos experimentos se formó una
nata en la superficie de la mezcla de reacción, que persiste aún cuando se aumente la velocidad de agitación a
500 rpm. Inicialmente la mezcla de reacción es de color
blanco pero al pasar cloro a través de ella se torna color amarillo tenue.

En el experimento 6 no hubo formación de nata porque el pentacloronitrobenceno y tricloruro de antimonio se disuelven en tetracloruro de carbono. Después de que se ha cumplido el tiempo de cloración, el sólido se recuperó por evaporación del solvente, quedando sin evaporar un sólido negro que en seguida se lavó con etanol frío; al final del lavado quedaron unas laminillas café obscuro mezcladas con otras blancas.

#### 4.5 CIORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN OLEUM

### 4.5.1 CARACTERIZACION DE UN OLEUM

El oleum o ácido sulfúrico fumante es ácido sulfúrico con trióxido de azufre libre. Los diversos grados de oleum se clasifican de acuerdo al contenido de SO<sub>3</sub> libre o al equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>48</sup>. Por ejemplo, el oleum conque se trabajó en la presente investigación contiene un 20 % p/p de SO<sub>3</sub> ó 104.5 % p/p equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tomando como base 100 g de oleum con 20 % de SO<sub>3</sub>, 20 g corresponden al SO<sub>3</sub> y 80 g a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 20 g de SO<sub>3</sub> equivalen a 0.25 mol de SO<sub>3</sub>.

De acuerdo a la estequiometria de la reacción

$$H_2^0 + SO_3 \longrightarrow H_2^{SO_4}$$
 (6)

l mol de  $S0_3$  reaccionará con l mol de  $H_2$ 0 para formar l mol de  $H_2$ S0<sub>4</sub>, por lo tanto 0.25 mol de  $S0_3$  formarán 0.25 mol de  $H_2$ S0<sub>4</sub> (24.5 g).

Sumando la cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que contienen 100 g de oleum (20 % SO<sub>3</sub>) y la cantidad equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> encontrada a partir del SO<sub>3</sub> libre se obtiene el porcentaje equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$\frac{80 + 24.5}{100}(100) = 104.5$$

#### 4.5.2 CONDICONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada experimento se utilizó un volumen de 300 mL de oleum, con excepción de los experimentos 15 y 16 que se efectuaron en una mezcla de oleum y ácido sulfúrico 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. La velocidad del flujo de cloro fue la correspondiente a 120 burbujas por minuto y se usaron 20 g de pentacloronitrobenceno y una velocidad de agitación de 150 rpm en cada experimento. La temperatura de reacción TR, tiempo de cloración t, y catalizador están indicados en la tabla 9, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado después de cada experimento en porcentaje de area (% A).

El porcentaje de area indicado en la tabla 9 es la composición tal y como se obtiene con el integrador en el cromatograma. En la tabla 10 se dan los resultados de los experimentos de la tabla 9 con la composición de la muestra de sólido recuperado expresada en # p/p; la corrección se efectuó con el método de normalización descrito en la sección 3.2.2. Además, en la tabla 10 se tie nen el porcentaje de recuperación RP, rendimiento de clo ranilo RC y rendimiento de hexaclorobenceno RH que se ob tuvo en cada experimento y que se calcularon a partir de las ecuaciones 7, 8 y 9.

#### A. OBSERVACIONES

Con oleum no se forman natas de pentacloroni-

0.2 I	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	1 H H .	, w 4 0
	0 0 0 4 4 0 0	11 min 18.6 8 min 19.0 3 18.4 3 14.1 3 12.6	

Tabla 9. Cloración de pentacloronitrobenceno en oleum. Condiciones de reacción y resultados (en porcentaje de area).

Exp	Concen en % p	tración /n	de SR	RP	RH	RC
	PCNB	HCB	Cloranilo	_ (%) 	(%) 	(%) <sub></sub>
2	98.95	0.81	0.22	98.5	0.15	0.26
3	99.25	0.71	0.04	102.5	0.08	0.05
4	90.4	0.4	9.2	97.2	-0.28	10.6
5	74.2	0.42	25.38	103.0	-0.25	29.88
6	38.9	0.23	60.84	103.8	-0.46	67.6
<b>7</b> .	0.05		99.95	66.4	-0.68	66.63
8	99.05	0.57	0.2	90.3	-0.14	0.21
9	99.5	0.5		80.4	-0.26	
10	1.9		98.1	77.1	-0.68	76.0
11	o <mark>.74</mark>	0.16	99.0	69.9	<del>-</del> 0.58	69.57
12	0.5	1.3	98.2	15.0	-0.49	16.5
13	24.9	56.7	18.4	98.4	54.39	20.55
14	12.2	70.0	17.8	100.9	68.78	20.31
15	99.5	0.5		91.9	-0.2	
16	37.0	1.2	61.8	79.2	0.2	52.33
17	2.9		97.1	75.2	-0.68	73.48
18			100.0	63.4	-0.68	63.66

Tabla 10. Datos sobre los porcentajes en peso, rendimientos de hexaclorobenceno y cloranilo y porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno para los experimentos efectuados en oleum.

trobenceno en la superficie de la mezcla de reacción, como cuando se trabajó en ácido sulfúrico o á
cido fosfórico (sección 4.4), pero el sólido tampoco se disuelve en oleum como lo hace en tetracloruro de carbono; mas bien se forma una suspensión de
sólido en oleum, que precipita en cuanto deja de aplicarsele agitación.

El color de la mezcla de reacción es blanco al inicio: al momento de introducir cloro se torna azul verde, que en pocos minutos desaparece para volver de nuevo al color inicial, el cual cambia gradualmente a un color morado luego a un color púrpura (entre rojo y morado) y en seguida a un guinda obscuro. Después se desarrolla un color café obscuro que conforme transcurre el tiempo continúa obscureciéndose cada vez más hasta llegar a una mezcla de reacción color negro.

La serie de cambios de color que sufre la mezcla de reacción se efectúa más rápidamente a temperaturas altas. Ningún cambio de color es brusco exceptuando el cambio inicial del blanco al azul verde, y en el experimento 12 se observó la formación
casi inmediata de una nata amarillenta cuando el color de la mezcla de reacción se tornó café; la nata
se fue deshaciendo lentamente hasta desaparecer por
completo en el transcurso de la primer hora de cloración.

Cuando se enfría la mezcla de reacción se forma un precipitado amarillo canario en una solución
color café claro. Al momento de verter la mezcla de
reacción en hielo desaparece el color café de la fa
se líquida de la mezcla que se mencionó anteriormen
te.

En el experimento 1, cuando se quizo neutralizar el ácido sulfúrico adherido al sólido con una solución diluida de hidróxido de sodio, se formó una solución morada además del sólido amarillo canario. La solución morada se filtró y el sólido remanente continuó presentando color amarillo. Este sólido se dividió en dos porciones para hacerle un análisis cualitativo: la muestra A y la muestra B.

A la muestra A se le dió un lavado con una solución diluida de carbonato de sodio y también se
formó la disolución morada que en seguida se filtró,
después se le agregó una solución de bicarbonato de
sodio (cuyo pH es menor que el del carbonato de sodio) con la cual no se formó la disolución morada;
por ello se decidió hacer la neutralización del ácido adherido al sólido con bicarbonato de sodio en
los experimentos posteriores.

La muestra A se continuó lavando con agua-sosa -agua hasta que casi desapareció la coloración mora da que se formaba al momento de adicionar la sosa al sólido cuyo color cambió de amarillo canario a

blanco. Un análisis del sólido retenido, por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, muestra que el sólido contiene un 97.6 % p/p de pentacloronitrobenceno y un 2.4 % p/p de hexaclorobenceno, con un punto de fusión entre 140-142.5 °C.

Por el color del sólido recuperado y por otras razones (ver página 68) se presumía que el producto amarillo obtenido era la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo); por ello se decidió purificar la muestra B bajo la suposición de que se había obtenido cloranilo. Debido a que el cloranilo es poco soluble en benceno, mientras que el pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno son mucho mas solubles en él, la mayor parte del cloranilo quedaría sin disol ver cuando se efectuara la extracción preferencial de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno con benceno.

A temperaturas mayores de 90 °C se obtiene un condensado color violeta en la superficie libre del reactor (posiblemente yodo disociado del ICl formado 30,76), es decir, en el espacio del reactor que no está ocupado por la mezcla de reacción.

Para el cálculo del rendimiento de cloranilo RC, rendimiento de hexaclorobenceno RH, y porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno RP (cada uno expresado en porcentaje en peso) de la tabla

10 se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$RC = \frac{(SR)(PC)}{PTC} (100) \tag{7}$$

$$RH = \frac{(SR)(PH) - 0.13}{PTH} (100)$$
 (8)

$$RP = \frac{(SR)[PP + PH(D) + PC(E)] - 0.13(D)}{GP} (100)$$

donde: C = cloranilo.

D = peso molecular de pentacloronitrobenceno dividido entre peso molecular de hexaclorobenceno (295.5/284.78 = 1.038).

E = peso molecular de pentacloronitrobenceno dividido entre peso molecular de clora-nilo (295.5/245.89 = 1.202).

GP = gramos de pentacloronitrobenceno inicial mente añadidos = (20)(0.9935) = 19.87 g.

H = hexaclorobenceno.

P = pentacloronitrobenceno.

PC = % p/p de C en el sólido recuperado.

PH = % p/p de H en el sólido recuperado.

PP = % p/p de P en el sólido recuperado.

PTC = producción teórica máxima de C (Ecn. 10).

PTH = producción teórica máxima de H (Ecn. 11).

SR = g de sólido recuperado después de la reac ción.

Para el cálculo de las ecuaciones 10 y 11 se  $\underline{u}$  tilizan los datos siguientes:

Cantidad de muestra = 20 g

H en la muestra = 20(0.0065) = 0.13 g P en la muestra = 20(0.9935) = 19.87 g moles de H en la muestra = 0.13/284.78 = 0.00046 moles de P en la muestra = 19.87/295.5 = 0.06724

PTC = 
$$(0.06724)(245.89) + (0.00046)(245.89)$$
  
=  $16.65 g$  (10)

$$PTH = (0.06724)(284.78) = 19.15 g$$
 (11)

## B. COMENTARIOS

El color púrpura obtenido durante el transcurso de la reacción de clorodesnitración del pentaclo ronitrobenceno en oleum se debe probablemente a la formación de un catión aromático similar al descrito por Wasserman y colaboradores 49.

Por el color del sólido recuperado, por la coloración morada 44,50,51,52 de la solución que se formaba al momento de agregar hidróxido de sodio o carbonato de sodio, porque Miller y White reportaron la obtención de cloranilo al clorar nitrobence no con cloro y cloruro férrico como catalizador a temperaturas mayores de 100 °C y porque se ha reportado 28 como un producto secundario de la cloración de nitroderivados en ácido clorosulfónicó con cloro

y yodo como catalizador entre 50-100 °C se asumió que el producto amarillo obtenido en el experimento 1 (tablas 9 y 10) era el cloranilo y se purificó la muestra B con extracciones de benceno y en seguida se recristalizó sen acetona 2 veces, con lo cual se obtuvieron unas laminillas de color amarillo-dorado, con un punto de fusión de 286-287 °C en un tubo sellado (la bibliografía 30,31,44 da un punto de fusión de 290 °C para el cloranilo).

A las laminillas amarillo-doradas se les determinó su espectro de absorción Infra-Rojo (IR) en el espectrofotómetro Beckman IR4210; la muestra se prensó para formar una laminilla transparente con bromuro de potasio. El espectro IR se muestra en el apéndice E y se compara contra el espectro encontrado en el catálogo SADTIER<sup>54</sup>. En la referencia 55 pueden en contrarse las longitudes de onda características del cloranilo y compuestos similares. En la referencia 56 también se menciona el espectro FT-IR del cloranilo.

# C. DISCUSION DE LOS EXPERIMENTOS

De las tablas 9 y 10 se puede deducir lo siguien te:

A una temperatura de 60 °C el pentacloronitrobenceno prácticamente no reaccionó en presencia de yodo ni tricloruro de antimonio con un tiempo de reacción de 3 horas (experimentos 2 y 3).

En el experimento 4 (sin catalizador, a 110 °C) se produjo un sólido con 9.2 % p/p de cloranilo, lo cual quiere decir que el I<sub>2</sub> actúa con eficacia como catalizador (posiblemente como ICl) ya que en los experimentos en que también se trabajó a 110 °C y yodo como catalizador se obtuvo una alta conversión de pentacloronitrobenceno.

En los experimentos 5 y 6 se trabajó a 90 y 100 °C, respectivamente, y se obtuvo un producto con bajo contenido de cloranilo si se comparan estos resultados contra los de los experimentos 7-12 en que se trabajó a temperaturas de 110 °C o mayores y se recuperó un producto con un contenido de entre 98-100 % p/p de cloranilo.

En la comparación del análisis cromatográfico del experimento 4 en que no se utilizó catalizador contra los experimentos 8 y 9 en que se utilizó como catalizador al SbCl<sub>3</sub> se observa que, aparentemente, el SbCl<sub>3</sub> actúa como inhibidor de la reacción, ya que en estos últimos no hay producción de cloranilo ni hexaclorobenceno.

Al trabajar a 140 °C con 2 horas de cloración, en el experimento 12, se obtiene un sólido con un contenido de cloranilo semejante al del experimento 10, donde se cloró por 3 horas a 110 °C.

El experimento 13 se suspendió al minuto 11, cuando apareció el color café en la mezcla de reacción; como en ese momento, de acuerdo al análisis de la muestra, está presente una gran cantidad de hexaclorobenceno y como la aparición de dicho color precede al color final (negro) de la mezcla de reacción cuando se obtiene como principal producto cloranilo, se dedujo que del pentacloronitrobenceno probablemente se formaba el hexaclorobenceno para posteriormente formar cloranilo.

En el experimento 14 la cloración de la mezcla de reacción se suspendió a los opho minutos, cuando se tornó color morado, aunque se siguieron mantenien do las demás condiciones de reacción tales como tem peratura y velocidad de agitación (110 °C y 150 rpm, respectivamente) hasta que se completaron 3 horas. El elevado porcentaje de hexaclorobenceno formado también está de acuerdo con la hipótesis según la cual el cloranilo se obtiene en este sistema vía hexaclorobenceno. En la sección 4.6 se confirmó esta hipótesis.

Los experimentos 15 y 16 se efectuaron en una mezcla de oleum y ácido sulfúrico 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. Se observa que mientras más se diluya el oleum con ácido sulfúrico concentrado, se obtendrá una menor conversión de pentaclornitrobenceno, para tiempos de reacción idéntióos; cuando

se efectuó la reacción en una mezcla 1:1 no se produjo hexaclorobenceno ni cloranilo, mientras que cuando se utilizó la relación 2:1 (7.5 % de SO<sub>3</sub> libre) se obtuvo alrededor de un 60 % de cloranilo en el sólido recuperado.

En los experimentos 6 y 16 hay producción de <u>u</u> na cantidad moderada de cloranilo y notoria ausencia de hexaclorobenceno, esto es debido a que la velocidad de formación del hexaclorobenceno a partir del pentacloronitrobenceno es mucho menor que la velocidad de formación del cloranilo (sección 4.6) a partir de hexaclorobenceno.

En el experimento 17 se cubrió el reactor y tuberías con papel de aluminio y asbesto para evitar que penetrara la luz a la mezcla de reacción. Si se compara el rendimiento de cloranilo de este experimento contra los que se efectuaron en condiciones de reacción iguales pero sin estar protegidos de la luz, se observará que la ausencia de ésta no tiene un efecto importante en la reacción.

El sólido que precipitó en la mezcla de reacción del experimento 18, cuando se suspendió la agitación y calentamiento, se filtró sin ponerlo en
contacto con agua; para esto el ácido adherido al
sólido se intentó arrastrar con tetracloruro de car
bono y en seguida con eter etílico. Después se recristalizó 2 veces en acetona y se le determinó el

punto de fusión, así como también el punto de fusión mixto de una mezola con 50 % p/p del sólido reoristalizado en acetona del experimento 7. La temperatura de fusión del producto recristalizado del experimento 7, la del producto del experimento 18 y la temperatura de fusión mixta de la mezola fixe de 286-287 °C. Debido a que el punto de fusión mixto no se abate, comparado contra los puntos de fusión de los experimentos 7 y 18, se deduce que re hay reacción química cuando el agua y sólido recuperado de la mezola de reacción entran en contacto; es decir, el cloranilo se forma en la mezola de reacción y no durante las etapas de separación y/o lavado del sólido recuperado.

En los experimentos en los cuales el "porcentaje de recuperación" RP es mayor de 100 %, esto es
debido seguramente a un mal secado del sólido recuperado; de manera similar cuando el rendimiento de
hexaclorobenceno RH es negativo, ello puede atribuirse a que hubo pérdida de sólido en el manejo del
material o a la reacción de éste para formar cloranilo.

En general el RP osciló entre 90 y 100 % p/p cuando no hubo casi producción de cloranilo, en omm bio si el producto recuperado es rico en cloranilo el RP es relativamente bajo; probablemente la mayor pérdida se deba a la formación de algunos productos

sulfoclorados que se pierden disueltos en el filtra do. No se analizó el filtrado, pero Zetkin y colabo radores mencionan los productos sulfoclorados sin proporcionar su identidad.

El rendimiento de cloranilo RC es bajo a temperaturas bajas y a temperaturas de alrededor de 110 °C se pueden obtener los máximos rendimientos de cloranilo, dentro de los límites de las diferentes variables estudiadas. En el experimento 10 se obtuvo un rendimiento máximo de 76 % p/p de cloranilo, con un producto conteniendo 98.1 % p/p de cloranilo.

## 4.5.3 INTENTO DE CORRELACION ENTRE VELOCIDAD DE CLO-RODESNITRACION Y FUNCION DE ACIDEZ DE HAMMETT.

Al diluir el oleum con ácido sulfúrico concentrado, es decir al bajar la concentración de SO<sub>3</sub> libre en el ácido sulfúrico de los experimentos 15 y 16 de las tablas 9 y 10, se observó una disminución de la velocidad de reacción hasta hacerse casi nula en ácido sulfúrico concentrado; estas observaciones sugieren una correlación entre fuerza ácida del medio y velocidad de clorodesnitración <sup>57,58</sup>, que pudiera expresarse probablemente utilizando la función de acidez de Hammett :

$$H_0 + log(k) = constante$$
 (12)

donde: H es la función de acidez de Hammett, cuyo valor depende de la relación que existe entre las concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>3</sub>; k es la constante de velocidad o coeficiente cinético de la reacción de clorodesnitración.

El oleum que se manejó contiene 104.5 % ecuivalente de  ${\rm H_2SO_4}$  y una densidad de 1.915 g/mL (apéndice G)  $^{48}$ . El ácido sulfúrico concentrado contiene 95.8 % de  ${\rm H_2SO_4}$ , con una densidad de 1.8351 g/mL.

El contenido teórico equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la mezcla 1:1 en volumen (experimento 15) se calcula en seguida, tomando como base 100 mL de la mezcla (50 mL de olum y 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):

Peso del ácido sulfúrico concentrado (PAS):

PAS = (densidad)(volumen) = (1.8351)(50) = 91.755 g

Número de moles de agua en el ácido sulfúrico concentrado (NMA):

NMA = (densidad)(volumen)(% p/p de  $H_2^0$ )/(p.m.  $H_2^0$ )

NMA = (1.8351)(50)(0.042)/(18) = 0.2141 mol.

De acuerdo a la ecuación 6, 0.2141 mol de  ${\rm H_2O}$  reaccionarán con 0.2141 mol de  ${\rm SO_3}$  (equivalentes a 17.13 g

de SO<sub>3</sub>) para formar 0.2141 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
Peso del oleum (PO):

PO = (densidad)(volumen) = (1.915)(50) = 95.75 g Contenido equivalente de SO<sub>3</sub> (CE):

CE = (densidad)(volumen)(% p/p de SO3)

 $CE = (1.915)(50)(0.20) = 19.15 \text{ g equivalentes de SO}_3$ 

Por diferencia de peso entre los gramos equivalentes de SO<sub>3</sub> (17.13) que reaccionan con 0.2141 mol de H<sub>2</sub>O y el contenido de SO<sub>3</sub> en el oleum (CE = 19.15) se encuentra la cantidad de SO<sub>3</sub> que no reaccionó en la mezcla:

19.15 - 17.13 = 2.02 g de  $SO_3$  que no reaccionaron. La concentración de  $SO_3$  (en % p/p) en la mezcla 1:1 es:

$$SO_3 = \frac{g \text{ de } SO_3(100)}{g \text{ de la mezcla}} = \frac{2.02(100)}{91.755 + 95.75}$$
$$SO_3 = 1.1 \%$$

Interpolando en la tabla F-8 (apéndice G) $^{48}$  se encuentra que para 1.1 % de SO $_3$  libre le corresponde un 100.24 % equivalente de H $_2$ SO $_4$ .

La concentración de  $SO_3$  para la mezcla 2:1 de oleum y ácido sulfúrico así como el porcentaje equivalente de  $H_2SO_4$  se calcularon siguiendo un procedimiento idéntico al de la mezcla 1:1. Se encontró que la mezcla 2:1 contenía un 7.5 % de  $SO_3$ , con un 101.7 % equivalente de  $H_2SO_4$ .

De acuerdo al estudio cinético de la reacción de clorodesnitración (sección 4.7.4) la cinética es de orden cero utilizando como medio de reacción ácido clorosulfónico; sin embargo, como en oleum solamente se cuenta con los valores de concentración inicial y final (sin conocer etapas intermedias) se supondrá que la cinética en o

leum también también sigue un orden cero; por ello el coeficiente cinético k' es el valor de la pendiente de la gráfica de concentración de pentacloronitrobenceno,  $C_p(en\ mol/L)$ , contra tiempo, t (en horas).

Para encontrar el coeficiente cinético k' (la "prima" del coeficiente cinético se utiliza porque su valor depende de la concentración de yodo inicialmente añadido y posiblemente también de la concentración de cloro) de cualquiera de los experimentos efectuados en oleum basta con medir la pendiente de la recta que se encuentra al graficar la concentración inicial de pentacloronitrobenceno Cp, y la concentración final del mismo Cp, a un tiempo de cloración t. Se hace la aclaración de que al tomar solamente 2 puntos para encontrar la pendiente se está asumiendo que en todos los experimentos hubo un buen control de cloro suministrado, lo cual es incierto, dado que todavía no se contaba con el ecuipo necesario para controlarlo.

En todos los experimentos efectuados a 110 °C en oleum y con yodo como catalizador (de las tablas 9 y 10) se determinó el coeficiente cinético k', según la fórmula:

$$k' = \frac{c_{p_f} - c_{p_0}}{t_f - t_0} \tag{13}$$

donde: C<sub>PO</sub> y C<sub>P</sub> son las concentraciones de pentacloronitrobenceno al inicio y al final de la reacción, en mol/L de solución. t<sub>O</sub> y t<sub>f</sub> son los tiempos de cloración al inicio y al final de la reacción, en horas.

Se exceptuaron: el experimento 4 porque en él no se utilizó catalizador y los experimentos 7 y 18 porque en estos experimentos no es posible saber si el tiempo necesario para completar la conversión a 100 % de cloranilo fue de exactamente 3 horas.

La concentración de pentacloronitrobenceno al inicio de cada uno de los experimentos es:

$$C_{P_0} = \frac{(g \text{ de muestra})(\% \text{ p/p de P al inicio/100})}{(p.m. \text{ de P})(\text{volumen de solución})}$$

$$C_{P_0} = \frac{20(0.9935)}{295.5(0.3)} = 0.2241 \text{ mol/L}$$

La concentración de pentacloronitrobenceno al final de cada uno de los experimentos se calcula con:

$$C_{P_f} = \frac{(g \text{ de SR})(\% \text{ p/p de P al final/100})}{(p.m. \text{ de P})(\text{volumen de solución})}$$

donde: P = pentacloronitrobenceno SR = sólido recuperado.

asumiéndose que al agregar los 20 g de muestra iniciales no cambia significativamente el volumen de la mezcla de reacción y que la densidad de la misma permanece prácticamente constante.

En la tabla ll se resumen los cálculos de los coeficientes cinéticos k' encontrados con la ecuación 13 para los experimentos efectuados a 110 °C de las tablas 9 y 10.

En la tabla 12 se tienen los resultados que se encontraron al tratar de correlacionar el coeficiente ciné tico con la función de acidez H<sub>O</sub> (los valores de H<sub>O</sub> se extrajeron de la tabla 2.6 dada por Rochester)<sup>58</sup>.

Con los diferentes experimentos efectuados a 110 °C se construyó la figura 4, tomando como variable independiente log(k') y como variable dependiente la función de acidez de Hammett H; el valor de la ordenada al origen por consiguiente es la constante de la ecuación 12. En el trazado de la linea recta se eliminó el punto proporcionado por los valores del experimento 16.

Exper <u>i</u> mento	C <sub>P</sub> f (mol/L)	tiempo de cloración (hr)	k' (mol/L·hr a 110 <sup>o</sup> C)
10	0.0028	3	0.0738
14	0.0261	8/60	1.4849
		(3 hr reacción)	(0.0660)
15	0.2065	3	0.0059
16 .	0.0588	3	0.0551
17	0.0041	3	0.0733

Tabla 11. Datos del coeficiente cinético k', calculados a partir de la ecuación 13.

Experi mento	Solvente	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% p/p)	Но	log(k') (110 °C)	"Constante" (ecuación 3.7)
10	oleum	104.5	-12.545	-1.1319	-13.68
14	oleum	104.5	-12.545	-0.1717	-12.72
	•			(-1.1805)	(-13.72)
. 15	oleum-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	100.24	-11.453	-2.2291	<sub>,</sub> <b>-</b> 13.68
16	oleum-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2:1)	101.7	<b>-11.9</b> 92	-1.2588	<b>-</b> 13.25
17	oleum	104.5	_12.545	-1.1349	

Tabla 12. Datos sobre el valor de la "constante" encontrada con la función de acidez de Hammett, ecuación 12.

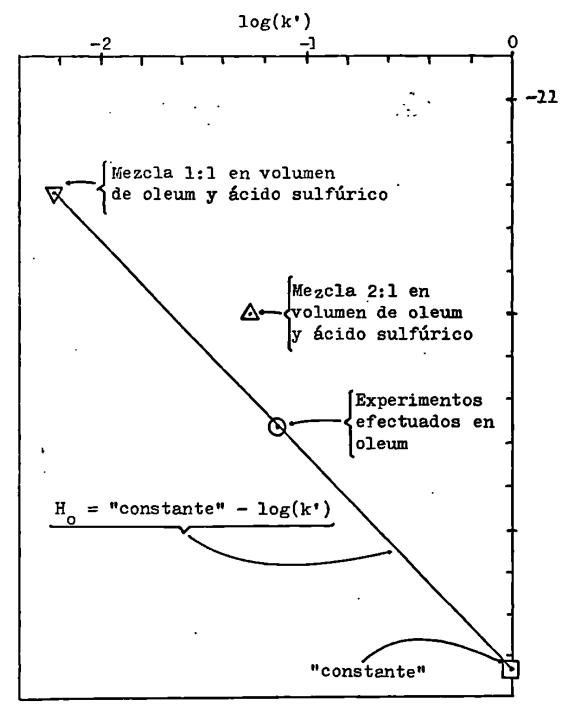


Figura 4. Graficación de la función de acidez de Hammett en forma de linea recta con pendiente igual a -1.

#### A. OBSERVACIONES Y COMENTARIOS

Como se puede observar en la tabla 12, el valor de la constante del experimento 15 donde se u
tilizó la mezcla l:l en volumen de oleum y ácido
sulfúrico es semejante a la de los experimentos en
que se trabajó solamente con oleum. En el experimen
to 14 el tiempo de cloración fue de apenas 8 minutos, y si para determinar el coeficiente cinético k
en este experimento se toman los 8 minutos de clora
ción, el valor de la constante es muy diferente de
los demás valores; sin embargo si se toman en cuenta las tres horas de reacción (valores entre paréntesis de las tablas 11 y 12) el valor de la constante es muy similar al obtenido en aquellos experimentos realizados en condiciones similares.

En el experimento 16, donde se utilizó la mezcla 2:1 en volumen de oleum y ácido sulfúrico, el
valor de la"constante" se desvía (figura 4) del valor esperado; posiblemente la desviación se debe a
un error de pesada del yodo que, como se verá en la
sección 4.7 tiene gran influencia; también pudo de
berse a un mal control del flujo de cloro suministrado.

#### 4.6 OXIDACION DE HEXACIOROBENCENO EN OI EUM

#### 4.6.1 CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada experimento se utilizaron 300 mL de oleum, 0.2 g de yodo, a una temreratura de reacción de 110 °C, una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto y una velocidad de agitación de 150 rpm. En los primeros dos experimentos se utilizaron 10 g de hexaclorobenceno como substrato y en el tercer experimento solamente 3.5 g.

En la tabla 13 se indica el tiempo de cloración t, los gramos de sólido recuperado SR, y el análisis croma tográfico, en porcentaje de area, de una muestra del sólido recuperado para cada experimento. Los porcentajes de area dados en la tabla 13 se corrigieron con el méto do de normalización descrito en la sección 3.2.2, y se representan en % p/p en la tabla 14 donde también están dados el rendimiento de cloranilo RC, y el porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH.

Exp.	t	SR	-		una muestra ntaje de area
	(hr)	(g)	PCNB	HCB	Cloranilo
1	1 .	7.8	0.0	4.1	95.9
2	2	6.2	0.0	0.15	99.85
3	0	3.5	0.0	100.0	0.0

Tabla 13. Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum.

Exp.	Composició de SR en %	RH	RC	
·	- нсв	Cloranilo	- · (%)	(%) 
1	1.9	98.1	90.1	88.62
2 -	0.07	99.93	71.78	71.73
3	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla 14. Datos sobre oxidación de hexaclorobenceno en oleum, rendimiento de cloranilo RC, y porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH, expresados en porcentaje en peso.

#### 4.6.2 OBSERVACIONES

La sucesión de colores por los que pasa la mezcla de reacción en los experimentos l y 2 es similar a la observada cuando se partió de pentacloronitrobenceno (sección 4.5). El color morado de la mezcla de reacción aparece al minuto 13 de cloración y al minuto 30 ya se obtuvo el color negro de la mezcla de reacción, mientras que en los casos en que se parte de pentacloronitrobenceno se necesita de una a dos horas para alcanzar el color negro en la mezcla de reacción.

En el experimento 3 no se suministró cloro a la mez cla de reacción, pero las demás condiciones de reacción fueron iguales a las de los experimentos l ý 2. En el experimento 3 se mantuvo la temperatura de reacción en 110 °C por un tiempo total de 3 horas; el color inicial de la mezcla de reacción es azul-verde y conforme trans

curre el tiempo la mezcla va obscureciéndose hasta alcanzar un color casi negro (azul verde obscuro) pero sin pasar por el color morado; además en este experimento tampoco se formó el condensado color violeta en la superficie libre del reactor y/o condensador.

### 4.6.3 COMENTARIOS Y DISCUSION

En la tabla 14, el rendimiento de cloranilo RC, se calcula según la fórmula siguiente:

$$RC = \frac{SR(PC)}{PI(245.89/284.76)} (100)$$
 (14)

y el porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH, se obtiene aplicando la fórmula que sigue:

$$RH = \frac{SR PH + PC(284.78/245.89)}{PI} (100)$$

donde: SR = gramos de sólido seco recuperado.

PC = % p/p de cloranilo

PI = peso de hexaclorobenceno inicialmente añadido.

PH = % p/p de hexaclorobenceno.

De las tablas 13 y 14 se deduce que basta solamente l hora de cloración para obtener un 98.1 % p/p de cloranilo a partir de hexaclorobenceno (experimento 1) y que en 2 horas de cloración casi se logra obtener como único producto en el sólido recuperado al cloranilo (experimen

to 2). En el experimento 3 no se produjo cloranilo porque no se suministró cloro a la mezcla de reacción.

En el experimento 1 se recuperó el 90.1 % teórico del hexaclorobenceno alimentado al inicio de la reacción; para el experimento 2 se recuperó el 71.78 % y para el experimento 3 el 100 %. El rendimiento de cloranilo del experimento 1 fue de 88.62 % y en el experimento 2, con una hora más de cloración, de 71.73 %.

# 4.7 CIORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO

#### 4.7.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

#### A. CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada uno de los experimentos efectuados se utiliza 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pen tacloronitrobenceno, 0.2 g de yodo, un tiempo de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm y una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por mi nuto. La temperatura de reacción TR y los gramos de sólido recuperado SR están dados en la tabla 15, donde se muestran los cinco experimentos preliminares que se efectuaron para investigar si la reacción de clorodesnitración se presentaba.

El análisis de la muestra de sólido recuperado está expresado en la tabla 15 en porcentaje en peso y se obtuvo mediante el metodo de normalización des crito en la sección 3.2.2, a partir de los datos de la tabla 16 al efectuar el análisis por cromatografá de gases.

#### B. OBSERVACIONES

A las diferentes temperaturas de reacción utilizadas, los 20 g de substrato se disuelven en los 150 mL de ácido clorosulfónico, formando junto con el catalizador una solución café rojiza. Después de

Exp.	TR (°C)	SR (g)	Composición de una muestra de SR en % p/p.		RP (%)	RH (%)
			PCNB ·	нсв		
1	80 ·	17.9	51.7	48.3	91.0	44.5
2	<b>7</b> 0	19.1	63.8	36.2	96.8	35.4
3	60	19.5	85.8	14.2	98.0	13.8
4 ·	60	19.4	86.4	13.6	97.4	13.1
5	60_	20.1	83.1	16.9	101.1	17.1

Tabla 15. Datos sobre la cloración de pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfónico y yodo como catalizador en los experimentos preliminares.

Exp	Composición de SR en % de are	una muestra de a
	PCNB	HCB
1	47.6	52.4
2	60.0	<b>39.97</b>
· 3	83.65	16.34
4	84.4	15.6
_ 5	80.5	19.2

Tabla 16. Datos sobre el porcentaje de area de las señales de los picos del sólido recuperado, en los cromatogramas de las muestras de los experimentos preliminares.

una hora de reacción (el tiempo es menor cuando la temperatura es mayor) se observa que la mezcla de reacción cambia paulatinamente hasta tomar un color rojo anaranjado (ladrillo) con suspensión de sólido en ella. Cuando se deja de agitar y se enfría la mezcla de reacción se obtiene una solución roja transparente con un precipitado color blanco, siendo éste color el del sólido recuperado.

#### C. COMENTARIOS Y DISCUSION

Los cálculos de porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno RP, y el porcentaje de rendimiento de hexaclorobenceno RH, respecto al teórico se efectuaron con las ecuaciones 8 y 9 donde el porcentaje de cloranilo PC, es igual a cero porque no se obtiene en el sólido recuperado.

De la tabla 15 se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción se incrementará la conversión de pentacloronitrobenceno a hexaclorobenceno.

El RP, con excepción del primer experimento, fué mayor o igual a 96.8 %, lo cual quiere decir que en general existe una pérdida de sólido (PCNB + HCB) menor o igual a 3.2 % p/p. El hecho de que el RP del experimento 5 sea ligeramente mayor de 100 % es debido posiblemente a un mal secado de la muestra o a un error de pesada.

La reproducibilidad de los tres experimentos efectuados a 60 °C, con una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto en la unidad colectora del exceso de cloro, no es buena, aunque los valores encontrados en el análisis cromatográfico de tales experimentos sí nos servirán de indicador aproximado (es decir, apuntan hacia un rendimiento de hexaclorobenceno de aproximadamente 14.5 porciento).

# 4.7.2 INTENTO DE ACELERACION O INHIBICION DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION

Después de que se logró la clorodesnitración del pentacloronitrobenceno, se intentó modificar su velocidad con la serie de aditivos que contiene la tabla 17. La cantidad que se añadirá a cada uno en gramos corresponde a 0.00908 moles.

#### A. CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

Cada uno de los experimentos de la tabla 18 se efectuó a 60 °C, con 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pentacloronitrobenceno, 0.2 g de yodo, un tiempo de cloración de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm, una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto y la cantidad de aditivo que se indica en la tabla 17. En la tabla 18 se indica además el aditivo que se

Aditivo No.	Substancia	Peso (g)
1	1,2,4,5-tetrametilbenceno	1.22
2	hexaclorociclopentadieno	2.48
3	mesitileno	1.09
4	hexacloro-1,3-butadieno	2.37
5 <sup>.</sup>	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	2.00
6	3,5-di-t-butil-4-hidroxianisol	2.15
7	difenilmetano	1.53
8	1,4-dioxano	0.80
9	hidroquinona	1.00
` <b>1</b> 0	tetraclorohidroquinona	2.25
11 /	ácido cloranílico	1.90
12	2,2'-azobis-2-metilpropionitrilo	1.49

Tabla 17. Lista de substancias y cantidad que se agregará a la mezcla de reacción para tratar de modificar la velocidad de la reacción de clorodesnitración.

añadió a la mezcla de reacción, la cantidad de sólido recuperado SR, y el análisis del mismo por cromatografía de gases expresado en % p/p.

El análisis de la muestra de sólido recuperado expresado en la tabla 18 en porcentaje en peso fue: obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, a partir del porcentaje de area de cada una de las muestras analizadas y dadas en la tabla 19.

Exp.	Aditivo No.	SR (g) -	Composición de una muestra o sólido recuperado en % p/p		
		(6) -	PCNB	нсв	Cloranilo
6	1	21.2	77.8	22.2	
7	2	21.1 .	76.5	23.5	
8	. 3	21.3	79.2	20.8	
9	4	19.8	86.8	13.2	
10	5	23.3	92.6	7.4	
11	6	23.4	90.2	9.8	
12	. 7	24.8	72.0	28.0	
13	8	19.3	82.8	17.2	
14	9	21.2	78.1	14.4	7.5
15	10	21.6	78.9	11.0	10.1
16	11	20.0	78.4	21.6	
17	12	21.4	87.2	12.8	:

Tabla 18. Datos sobre los experimentos donde se utilizó una serie de aditivos como catalizadores potenciales de la reacción de clorodesnitración.

Exp.	-		muestra de en % de area
	PCNB	HCB	Cloranilo
6	74.5	25.0	
· 7	73.4	26.5 .	
8	76.2	23.6	
9	84.7	15.2	
10	90.0	8.5	
11	86.0	11.0	
12	68.5	31.4	
13	80.0	19.5	
14	78.7	17.1	4.0
15	81.0	13.3	5.5
16	75.4	24.5	
17	85.2	14.7	

Tabla 19. Datos sobre el porcentaje de area de las señales de los picos del solido recuperado en los experimentos en que se intentó acelerar o inhibir la reacción de clorodesnitración.

#### B. OBSERVACIONES

El color del sólido seco recuperado de los experimentos 10 y 12 es café claro, mientras que el
color en el experimento 11 es mostaza y el de los
experimentos 14 y 15 es amarillo canario. En el res
to de los experimentos se obtuvo un sólido blanco.

#### C. COMENTARIOS Y DISCUSION

En casi todos los experimentos de la tabla se recuperó más de 20 g de sólido, debido a la cantidad de aditivo (catalizador potencial) que se adicionó a los 20 g de pentacloronitrobenceno.

En el análisis de las muestras del sólido recuperado después de cada uno de los experimentos no se incluyó la cantidad correspondiente de aditivo. En algunos casos, como cuando se añadió hexaclorociclopentadieno, mesitileno o hexacloro-1,3-butadieno, las señales cromatográficas del aditivo tenían un tiempo de retención bajo y se eliminó el area correspondiente a dicha señal, al igual que como se hace con la del solvente de la muestra. En otros casos, como con la hidroquinona, tetraclorohidroquinona o ácido cloranílico, el aditivo es prácticamente insoluble en diclorometano y/o la señal del pico en el cromatograma del aditivo es despreciable en comparación con las areas de las señales de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno presen

tes en la muestra analizada.

Cuando se utilizó hidroquinona o tetraclorohidroquinona como aditivo se obtuvo cloranilo, segura
mente poroue el cloro oxidó parcialmente al aditivo; por ejemplo de l g de hidroquinona inicialmente
añadido se recuperan:

(21.2 g de sólido)(0.075) = 1.59 g de cloranilo

que corresponden a:

$$\frac{(1.59)(110.11 \text{ g/mol hidroquinona})}{245.89 \text{ g/mol cloranilo}} = 0.71 \text{ g de}$$

hidroquinona reaccionados.

Cuando se usó difenilmetano (aditivo 7) como aditivo se obtuvo una conversión máxima a hexacloro benceno y cuando se utilizó 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol (aditivo 5) se obtuvo una conversión mínima, utilizando una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto. Con los demás aditivos se obtuvo una conversión dentro de los límites del mínimo y máximo de hexaclorobenceno producido.

#### 4.7.3 ESTUDIO DETAILADO CON ADITIVOS SELECCIONADOS

#### A. COMENTARIOS Y RESULTADOS

En la sección anterior se reportaron datos de experimentos (tabla 18) en los que se emplearon algunos aditivos que se pensaba podrían catalizar positiva o negativamente la formación de hexacloroben ceno. En esos experimentos el flujo de cloro se con troló con el número de burbujas formadas en la unidad colectora del exceso de cloro; como fué necesario abrir o cerrar la válvula de aguja para mantener el flujo aproximadamente constante la reproducibilidad de los resultados resultó ser baja.

De entre los aditivos empleados se seleccionar ron 3 para hacerlos reaccionar con un flujo de cloro de 0.37 g/min, controlado por un regulador para materiales corrosivos y un rotámetro.

Ios aditivos escogidos fueron aquellos en que se había obtenido una conversión a hexaclorobenceno mínima y máxima: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (aditivo 5) y difenilmetano (aditivo 7), respectivamente; además se seleccionó al hexacloro-1,3-butadieno (aditivo 4) porque con él se obtuvo un producto con un contenido de hexaclorobenceno intermedio.

La tabla 20 contiene los resultados de los experimentos que se efectuaron con un buen control del flujo de cloro (0.37 g/min), incluyéndose aquellos en que se cloró en la presencia de los aditivos 4, 5 y/ó 7.

Las condiciones de operación de la tabla 20, con excepción del flujo de cloro, son iguales a las descritas en la sección 4.7.2.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % p/p		Observaciones ·	
· -	PCNB	HCB	· 	
18	88.3	11.7	Más aditivo No. 5	
19	87.5	12.5	Sin aditivo	
20	87.4	12.6	Más aditivo No. 4	
21 -	87.7	12.3	Sin aditivo	
22	82.2	17.8	Más aditivo No. 7	
23	87.9	12.1	Sin aditivo	
24	81.4	18.7	Más aditivo No. 7	
25	90.1	9.9	Se adicionó aire.	

Tabla 20. Experimentos efectuados con un suministro de cloro constante, con algunos aditivos seleccionados. Los experimentos están dados en orden cronológico.

El análisis de la muestra de sólido recuperado SR, expresado en la tabla 20 en % p/p fue obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2 a partir de los datos de la tabla 21, que se da en seguida.

Exp.	Composición de SR en % d	de una muestra de area
	PCNB	HCB
18	85.8	13.4
19	* 85.5	14.4
20	85.3	14.5
21	85.4	14.1
22	77.6	19.8
23	85.3	13.8
24	76.7	20.8
25	88.2	. 11.4

Tabla 21. Datos sobre el norcenta je de area de las señales de los picos del sólido recuperado de los experimentos que se efectuaron con los aditivos seleccionados, alternados cronológicamente con experimentos en los que no se utilizó aditivo.

#### B. OTROS EXPERIMENTOS

Además de los experimentos de la tabla 20 se efectuaron otros experimentos en los cuales se varió alguna de las condiciones de reacción, y los resultados se dan en la tabla 22, indicándose ahí mismo la variación que se efectuó en cada experimento.

Exp.	Composición de una muestra en % p/p		Observaciones:
	PCNB	нсв ·	
26	87.7	12.3	Se aumentó a 250 rpm la velocidad de agitación.
27	95 <b>.7</b>	4.3	Con 0.05 g de I <sub>2</sub>
28	98.3	1.7	Sin catalizador
29	99.2	0.8	No se agregó Cl
30	82.3	17.7	Se usó 1 g de PCNB

Tabla 22. Datso sobre los experimentos efectua dos con algunas variaciones en las condiciones de reacción.

El análisis de la muestra de sólido recuperado . dado en % p/p en la tabla 22 fue obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, a partir de los datos de la tabla 23.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % de area		
	PCNB	HCB	
26	85.7	14.1	
27	94•7	5.0	
28	97.6	2.0	
29	98.5	0.9	
30	79.7	20.1	

Tabla 23. Datos sobre el análisis cromatográfico de las muestras de sólido recuperado (SR).

#### C. ESTUDIO DE CONFIABILIDAD

En la tabla 24 se tienen el valor de la media M, y desviación estándar D, del contenido de hexaclorobenceno en el sólido recuperado de los experimentos 19, 21 y 23, en los cuales no se adicionó el catalizador potencial. Se hace la aclaración de que la desviación estándar absoluta para el hexaclorobenceno es igual a la del pentacloronitrobenceno.

De acuerdo a los datos de la tabla 24, el contenido de hexaclorobenceno en el producto, bajo(las condiciones de reacción mencionadas para la tabla 20, es de 12.4 ± 0.26 %.

En la tabla 25 se tienen los porcentajes de desviación (% d) respecto a la media 12.4, para los experimentos de la tabla 20 en que se agregó algún

Exp.	HCB(% p/p)	
19	12.5	
21	12.6	
23	12.1	
	<del></del>	
	M = 12.4	
	D = 0.26	

Tabla 24. Experimentos efectuados sin aditivo.

Exp.	% d	Observaciones:	
18	<del>-</del> 5.6	Más aditivo No. 5	
20	1.6 .	Más aditivo No. 4	
22	43.5	Más aditivo No. 7	
24	50.8	Más aditivo No. 7	
25	-20.2	Se adicionó aire.	

Tabla 25. Datos sobre el porcentaje de desviación (% d) respecto a la media (M).

aditivo a la mezcla de reacción.

El porcentaje de desviación se calculó con la siguiente ecuación:

$$% d = \frac{\% \text{ p/p de HCB} - 12.4}{12.4}$$
 (100)

donde el % d es positivo cuando la cantidad de hexa clorobenceno del producto recuperado excede al valor de la media.

#### D. OBSERVACIONES, COMENTARIOS Y DISCUSION

La desviación estándar D, de los experimentos que se efectuaron sin variarse las condiciones de reacción (tabla 24) indica que es posible obtener al ta reproducibilidad en los resultados experimentales si se controla la velocidad del flujo de cloro con un regulador de presión y rotámetro.

De la tabla 25 se puede deducir que con el adi tivo 4 (hexacloro-1,3-butadieno) la cantidad de hexa clorobenceno obtenida a la tercer hora de cloración se mantiene prácticamente constante dentro de los límites del error experimental. Con el aditivo 5 (2,6-di-t-butil-4-metilfenol) es nosible obtener una ligera disminución de 5.6 % del hexaclorobenceno, respecto al promedio de cuando no se utiliza aditivo. El incremento "aparente" de hexaclorobenceno en el sólido recuperado al utilizar el aditivo 7 (dife nilmetano) es alto y se discute en el anéndice K. En el experimento 25 se suministró aire a la mezcla de reacción por medio de una microbomba (de las que se utilizan para oxigenar el agua de las peceras), haciéndolo pasar antes de entrar a la mezcla de reac ción por una trampa rellena de sulfato de calcio .

anhidro para secar el aire a introducir. La producción de hexaclorobenceno sufrió un substancial decremento, equivalente a un 20.2 % respecto a la media (12.4 %), debido quizas al arrastre de cataliza
dor o trióxido de azufre que están en equilibrio
con el ácido clorosulfónico, durante la ejecución
del experimento.

En el experimento 26, cuendo se aumentó a 150 a 250 rpm la velocidad de agitación, la concentración de hexaclorobenceno en el producto se mantiene constante dentro de los límites del error experimental.

La disminución de la concentración de catalizador (yodo) de 1 % p/p (0.2 g) respecto al pentacloronitrobenceno (20 g) a 0.25 % p/p (0.05 g) en el experimento 27 reduce la producción de hexaclorobenceno en:

$$\% d = \frac{4.3 - 12.4}{12.4} (100) = 65.3$$

que corresponde a dos terceras martes del valor de la media.

Sin catalizador la reacción transcurre muy len tamente, así lo indica el valor de 1.7 % de hexaclo robenceno que se obtuvo en el producto del experimento 28.

ción, en el experimento 29, prácticamente no hubo reacción, ya que el producto tiene un contenido de hexaclorobenceno que coincide (dentro de los límites de error) con el del substrato inicialmente añadido.

En el experimento 30 se redujo drásticamente la concentración de pentacloronitrobenceno respecto al ácido clorosulfónico, de los 20 g usualmente utilizados en 150 mL de ácido a solamente l gramo, siendo notorio un gran aumento del porcentaje de hexaclorobenceno en el producto recuperado. El incremento de hexaclorobenceno en este experimento pudo desberse a la mayor proporción de yodo respecto al pentacloronitrobenceno inicialmente presente y no a la disminución de la relación pentacloronitrobenceno/ácido clorosulfónico.

## 4.7.4 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION

como la mezcla de reacción que contiene 20 g de pentacloronitrobenceno, 200 mL de ácido clorosulfónico y 0.2 g de yodo (o el catalizador resultante) constituye un sistema homogéneo a la temperatura de reacción (generalmente 60 °C), será posible seguir el transcurso de la reacción de clorodesnitración si se extraen periódicamente muestras alícuotas de la mezcla de reacción, "congelando" la reacción y determinando el contenido de hexaclorobenceno

y pentacloronitrobenceno en el sólido recuperado.

## A. CONDICIONES DE OPERACION Y SEGUIMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCION

En cada uno de los experimentos de la tabla 26 se utilizó un volumen de 200 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pentacloronitrobenceno, 0.2 g de yo
do, un flujo de cloro de 0.37 g/min, una velocidad
de agitación de 150 rpm y un tiempo de cloración de
3 horas, exceptuando el experimento 35 en el que se
cloró por 6 horas. La temperatura de reacción TR,
se indica en la misma tabla.

Periódicamente (cada 15, 30 6 60 minutos) se sacaron alícuotas de la mezcla de reacción de 10 mL cada una con pipeta graduada y "propipeta", se vertieron en hielo, se filtraron, neutralizaron y seca ron para analizarse en seguida por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, a fin de determinar el contenido de hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno. Los resultados del análisis cromatográfico de la tabla 26 están expresados en porcentaje en peso y se calcularon a partir del porcentaje de area de cada muestra analizada (tabla 27), mediante el método de normalización dado en la sección 3.2.2.

Exp.	TR (°C)	t (hr)	Composición de SR en %	de una muestra p/p
			PCNB	HCB
31	50	0 1	99.35 98.05	0.65 1.95
	•	2 3	96.51 95.34	3.49 4.66
32	60	0 0.25 0.50 0.75 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	99.35 98.67 97.72 96.70 96.03 93.84 92.34 90.76 88.20	0.65 1.33 2.28 3.30 3.97 6.16 7.66 9.24 11.80
33		0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	99.35 97.73 96.04 94.28 92.68 90.64 89.43	0.65 2.27 3.96 5.72 7.32 9.36 10.57
34	60	0 1 2 . 3	99.35 96.34 91.97 87.91	0.65 3.66 8.03 12.09
35	60	0 0.5 1.0 1.5 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0	99.35 97.53 95.87 94.45 92.66 89.7 87.85 82.95 80.86	0.65 3.47 4.13 5.55 7.38 10.30 12.15 17.05 19.14

Tabla 26 Datos para el estudio cinético de la reacción de clorodesnitracion.

Exp.	TR (°C)	t (hr)	Composición de una muestra de SR en <b>%</b> de area	
			PCNB	HCB
31	50	0	99.0	0.77
		1	97.6	2.28
		2	95.9	4.09
		3	94.2	5.42
32	60	0	99.0	0.77
		0.25	98.2	1.56
	•	0.50	96.6	2.65
		0.75	94.9	3.81
		1.0	94.3	4.59
		1.5	92.1	7.11
		2.0	90.3	8.82
		2.5	88.6	10.61
		3.0	86.1	13.55
33	60	0	99.0	0.77
		0.5	96.9	2.65
		1.0	94.9	4.61
		1.5	92.1	7.11
		2.0	90.3	8.82
		2.5	88.6	10.61
		3.0	86.1	13.55
34	60	0	99.0	0.77
		1	95.6	4.28
		2	90.2	9.27
		2 3	85.3	13.87
35	60	0	99.0	0.77
		0.5	96.3	2.87
		1.0	94.8	4.81
		1.5	93.2	6.44
		2.0	91.2	8.55
		3.0	87.9	11.87
		4.0	<b>85.7</b>	13.95
		5.0	<b>7</b> 9.8	19.30
		6.0	77.9	21.70

Tabla 27. Datos de la tabla 26 expresados en norcentaje de area.

Como es más común expresar la concentración de reactivos y productos en moles por litro, por ello se efectúa la transformación de los datos dados en porcentaje en peso de pentacloronitrobenceno y hexa clorobenceno de la tabla 26 a moles por litro de solución.

Para encontrar los moles inicialmente presentes de pentacloronitrobenceno  $MP_0$ , se multiplica la fracción de éste, (% p/p)/(100), por la cantidad de muestra inicialmente añadida y se divide entre el peso molecular:

$$MP_0 = \frac{(99.35/100)(20 \text{ g muestra})}{295.5 \text{ g/mol}} = 0.06724 \text{ moles}$$

Los moles inicialmente presentes de hexaclorobenceno MH son:

$$MH_0 = \frac{(0.65/100)(20 \text{ g muestra})}{284.78 \text{ g/mol}} = 0.00046 \text{ moles}$$

El número de moles totales de material orgánico  ${\rm MT}_0$ , inicialmente presentes en la mezcla de reacción es:

$$MT_{O} = 0.06724 + 0.00046 = 0.0677 \text{ moles}$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción,

$$(n) \begin{pmatrix} c_1 & c_1 \\ c_1 & c_1 \end{pmatrix} \qquad \frac{c_1}{c_1 s_0} \begin{pmatrix} c_1 & c_1 \\ c_1 & c_1 \end{pmatrix} \qquad (n) \begin{pmatrix} c_1 & c_1 \\ c_1 & c_1 \end{pmatrix}$$

el número de moles desaparecidos de pentacloronitro benceno (n) en la reacción, será igual al número de moles formados de hexaclorobenceno (n). Además, como la mezcla de reacción es homogenea, un balance de materia, considerando que se extraen alícuotas de la mezcla de reacción puede representarse por:

$$MP_t + MH_t = \frac{200 - VE}{200} (MT_0)$$
 (16)

donde: MP<sub>t</sub> = moles de pentacloronitrobenceno que hay en el reactor a cualquier tiempo t.

MH<sub>t</sub> = moles de hexaclorobenceno que hay en el reactor a cualquier tiempo t.

MT<sub>O</sub> = moles totales de material orgánico en el reactor al inicio de la reacción.